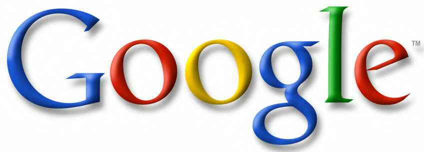

Google

Arthur Egmont Kiefer.
stud. math.
Carlsruhe.
Oct. 1875.

KURZES

# LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

---

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

KURZES

# LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

## NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT

VON

**H. E. ROSCOE,**

Professor der Chemie an Owens College, Manchester.

**DEUTSCHE AUSGABE,**

UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS

BEARBEITET

VON

**CARL SCHORLEMMER.**

---

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

---

**DRITTE,**

NACH DEN NEUESTEN FORSCHUNGEN VERMEHRTE UND
VERBESSERTE AUFLAGE.

---

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 7 1.

SEINEM

VERREHRTEN LEHRER UND FREUNDE

# R. W. BUNSEN

DER VERFASSER.

# VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei der Ausarbeitung des vorliegenden kleinen Lehrbuches habe ich mich bestrebt, die wichtigsten Thatsachen und Grundsätze der modernen Chemie in einfacher, aber bestimmt wissenschaftlicher Form zusammenzustellen, so wie es mir für Anfänger in der Wissenschaft geeignet erschien.

Dasselbe hat sich in England rasch Bahn gebrochen und ist bald nach seinem Erscheinen in sehr vielen englischen Erziehungsanstalten eingeführt worden.

In Deutschland hat es bis jetzt an einem Elementarwerke gefehlt, welches den unorganischen, wie organischen Theil der Chemie vom neuesten Standpunkte der Wissenschaft aus behandelt und dortige Freunde forderten mich auf eine Uebersetzung zu veranstalten, da ein solches Buch ein grosses Bedürfniss sei.

Die deutsche Bearbeitung hat mein Freund C. Schorlemmer hier unter meinen Augen besorgt. Durch seine

umfassenden Kenntnisse auf dem Gebiete der Wissenschaft besonders dazu befähigt, hat er das Buch sorgfältig für Deutsche Verhältnisse umgearbeitet, und an verschiedenen Stellen werthvolle Zusätze und Verbesserungen angebracht.

Obgleich der Name der Verleger genügende Gewähr für die äussere Ausstattung des Buches ist, so fühle ich mich doch veranlasst denselben noch ausdrücklich meine Anerkennung auszusprechen für die Mühe und Sorgfalt, welche sie auf die Illustrationen verwendet haben.

H. E. Roscoe.

Owens College Manchester.

# VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Die im Vorwort zur ersten Auflage ausgesprochene Ansicht, dass ein Lehrbuch, wie das vorliegende, ein Bedürfniss sei, hat sich durch das kaum binnen Jahresfrist nothwendig gewordene Erscheinen einer zweiten Auflage als richtig herausgestellt. Bei der Bearbeitung derselben haben wir nicht bloss gesucht vorhandene Mängel zu beseitigen, sondern uns auch bestrebt, die neuesten Errungenschaften auf dem Gebiete der Wissenschaft in einer dem Zwecke dieses Werkes entsprechenden Weise zu berücksichtigen. So wurde es nöthig, einzelne Kapitel gänzlich umzuarbeiten und neue hinzuzufügen. Wir glauben durch diese Verbesserungen das Buch auf den neuesten Standpunkt der Wissenschaft gestellt und so seine Brauchbarkeit erhöht zu haben.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Owens College Manchester,
September 1868.

# VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

---

Was wir über die Bearbeitung der zweiten Auflage gesagt haben, gilt auch vollständig für diese Auflage. Wo es nöthig erschien wurden Verbesserungen und Zusätze gemacht; dies war besonders nöthig bei den Kohlenstoffverbindungen, da auf diesem Gebiete täglich neue und wichtige Entdeckungen gemacht werden, weshalb einzelne Abschnitte vollständig umgearbeitet werden mussten.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Owens College Manchester,
November 1870.

# INHALT.

## Die Metalle.

## Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie.



## Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.

# EINLEITUNG.

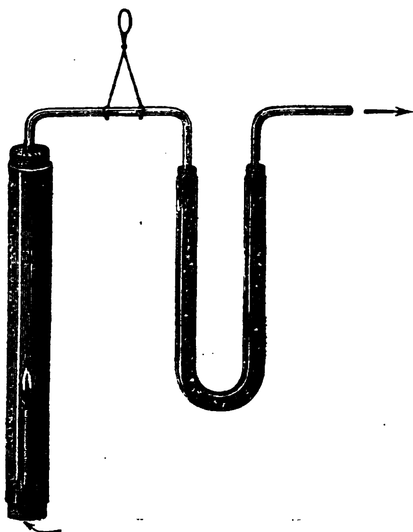
Wenn zwei oder mehrere Körper mit einander in Berührung gebracht werden, so tritt häufig die Erscheinung ein, dass ganz neue Körper mit wesentlich verschiedenen Eigenschaften entstehen; ebenso bilden sich unter gewissen Umständen aus einem Körper zwei oder mehrere, welche sich von dem ursprünglichen durch ihre Eigenschaften gänzlich unterscheiden. Solche Vorgänge nennt man chemische Vorgänge, und der Theil der Naturwissenschaft, welcher diese Vorgänge behandelt, wird Chemie genannt. Wenn man feine Kupferfeile und Schwefel innig mischt, so verschwindet die Farbe des Schwefels sowohl als die des Kupfers; man erhält ein graugrünes Pulver, in welchem das unbewaffnete Auge nichts Ungleichartiges entdecken kann; mit Hülfe eines guten Mikroskops indessen lassen sich leicht die einzelnen Kupfertheilchen und Schwefeltheilchen unterscheiden. Wir haben hier ein mechanisches Gemenge, welches wir wieder mit mechanischen Mitteln trennen können; durch Schlemmen mit Wasser lässt sich der leichtere Schwefel von dem schwereren Kupfer wegwaschen. Erhitzt man aber dieses Gemenge, so tritt bald eine Veränderung ein; die Masse wird glühend und nach dem Erkalten hat man einen gleichförmig schwarzen Körper, in welchem man auch durch die stärkste Vergrösserung weder Schwefel noch Kupfer entdecken kann, und dessen Eigenschaften gänzlich verschieden sind von denen des Schwefels sowohl als denen des Kupfers. Es hat hier ein chemischer Vorgang stattgefunden; Kupfer und Schwefel haben sich zu einer chemischen Verbindung vereinigt, welche wir Schwefelkupfer oder Kupfersulfid nennen. Dieselbe können wir nicht durch mechanische Mittel wieder in

ihre Bestandtheile zerlegen; aber wir können durch chemische Processe daraus wieder Schwefel und Kupfer abscheiden. Ein anderes Beispiel eines chemischen Vorganges ist das Brennen einer Kerze in der Luft; obgleich diese nach und nach verschwindet, so geht doch keiner ihrer Bestandtheile verloren oder wird vernichtet; sie gehen nur aus dem festen Zustande in den gasförmigen über; sie werden unsichtbar fürs Auge, lassen sich aber leicht durch andere Mittel nachweisen. Hält man die brennende Kerze für kurze Zeit in eine reine, trockne Glasflasche, so beobachtet man, dass deren Wände sich mit Thau beschlagen, und giesst man sodann etwas klares Kalkwasser in das Gefäss und schüttelt, so wird diese Flüssigkeit milchig, während sie in reiner Luft klar bleibt. Dieser Versuch zeigt, dass beim Brennen der Kerze sich zwei Producte gebildet haben, nämlich Wasserdampf und ein farbloses Gas, welches die Eigenschaft besitzt, klares Kalkwasser zu trüben. Ein anderer einfacher Versuch beweist, dass, anstatt wie es den Augenschein hat ein Verlust von Materie stattgefunden hat, grade das Gegentheil der Fall ist; dass die Verbrennungsproducte mehr wiegen, als die Kerze, indem die Bestandtheile derselben sich während des Brennens mit einem Bestandtheile der Luft (Sauerstoff) chemisch verbunden haben. Zu diesem Zwecke wird eine Glasröhre von etwa einem Zoll Durchmesser und 10 Zoll Länge am untern Ende mit einem mehrfach durchbohrten Korke verschlossen; in einer der Oeffnungen wird die Kerze befestigt. Durch den obern Kork geht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mit einer U-förmig gebogenen Röhre verbunden ist, welche Stückchen von festem Aetznatron enthält und deren anderes Ende mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen ein gebogenes Glasrohr geht (Fig. 1).

Der so vorgerichtete Apparat wird an das eine Ende eines Wagebalkens gehängt, am andern Ende hängt eine Wagschale, auf welche Gewichte gelegt werden, bis das Gleichgewicht hergestellt ist; man verbindet dann die U-förmige Röhre durch einen Kautschukschlauch luftdicht mit der obern Oeffnung eines Gefässes, welches mit Wasser gefüllt und am Boden mit einem Hahn versehen ist, aus dem, wenn geöffnet, das Wasser ausfliesst und dadurch einen Luftstrom erzeugt, welcher durch den ganzen Apparat streicht und das Brennen der Kerze unterhält. Man zündet nun die Kerze an und bringt sie schnell in die Röhre zurück. Nachdem sie einige Minuten gebrannt hat, entfernt man die Kautschukröhre vom Apparate, so dass derselbe wieder

frei an der Wage hängt, und findet nun, dass sein Gewicht zugenommen hat. Die Bestandtheile der Kerze (Kohlenstoff und

Fig. 1.

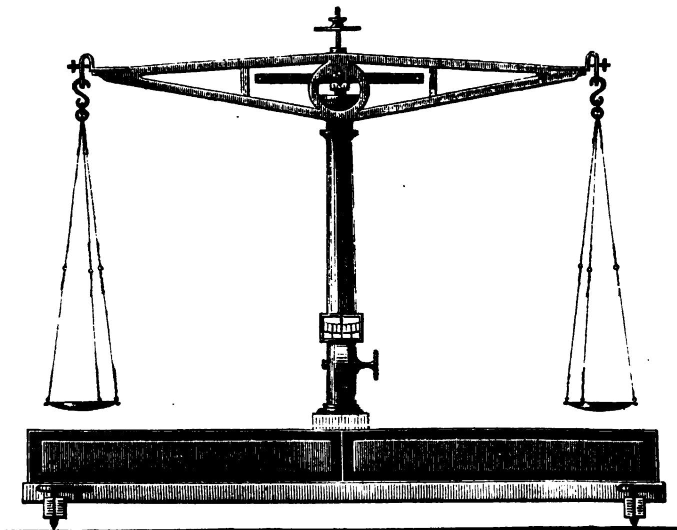


Wasserstoff) haben sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt und die gebildeten Producte (Kohlensäure und Wasser) sind durch das Aetznatron zurückgehalten worden.

Bei genauer Untersuchung aller bekannten chemischen Vorgänge hat sich herausgestellt, dass ein Verlust von Materie nie stattfindet, dass dieselbe ebenso unzerstörbar wie unerschaffbar ist; dass bei chemischen Erscheinungen, wie das Brennen einer Kerze, eine Veränderung der Zustände der Materie, nie aber eine Vernichtung derselben eintritt. Die Richtigkeit dieses wichtigen ersten Grundsatzes in der Chemie wurde nach und nach bewiesen, indem man fand, dass bei allen chemischen Vorgängen das Gewicht der Körper, welche auf einander wirken, stets dasselbe bleibt, und erst seit Einführung der Wage, als wichtigstes Hülfsmittel für chemische Forschung, hat sich die Chemie als wirkliche Wissenschaft entwickelt. Eine Form der chemischen Wage ist in Fig. 2 (a. f. S.) dargestellt.

Der durchbrochene Wagebalken ist von Messing und in der Mitte mit einer Messerschneide oder einem dreikantigen Prisma

Fig. 2.



von gehärtetem Stahle versehen, welche auf einer ebenen horizontalen Achatplatte ruht, die auf der Spitze des aufrechtstehenden Messingpfeilers befestigt ist. Die Enden des Wagebalkens sind ebenfalls mit gehärteten Stahlschneiden versehen, an welchen die Schalen mit Stahlhaken angehängt werden. Durch die Einrichtung bekommt die Wage einen hohen Grad von Beweglichkeit und Empfindlichkeit, indem alle Reibung auf das geringste Maass zurückgeführt ist. Um, wenn die Wage nicht im Gebrauch ist, die Abstumpfung der Schneiden so viel als möglich zu verhüten (wodurch die Reibung sich vermehren würde), ist eine Vorrichtung angebracht, welche erlaubt den Wagebalken zu heben; die Schneiden werden dadurch von ihrer Unterlage entfernt und die Wage kommt in Ruhe. Während des Wägens sind Luftbewegungen zu vermeiden; die Wage ist deshalb mit einem Glasgehäuse umgeben, welches zugleich auch Staub und Feuchtigkeit abhält. Eine feine chemische Wage zeigt bei einer Belästung von 100 Grammen noch $1/_{10}$ Milligramm an oder $1/_{1000000}$ der gewogenen Substanz.

**Das Maass- und Gewichtssystem**, welches allgemein bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewendet wird, ist das neue französische Decimalsystem, welches sich durch seine grosse Einfachheit auszeichnet, und dessen Längeneinheit **Meter** genannt wird. Alle Theilungen in demselben geschehen durch 10. Dieselben und die daraus abgeleiteten Flächen- und Körpermaasse ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

| Meter | | Decimeter | | Centimeter | | Millimeter |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | = | 10 | = | 100 | = | 1000 |
| | | 1 | = | 10 | = | 100 |
| | | | | 1 | = | 10 |
| Quadratmeter | | Q.-Decimeter | | Q.-Centimeter | | Q.-Millimeter |
| 1 | = | 100 | = | 10 000 | = | 1 000 000 |
| | | 1 | = | 100 | = | 10 000 |
| | | | | 1 | = | 100 |
| Cubikmeter | | C.-Decimeter | | C.-Centimeter | | C.-Millimeter |
| 1 | = | 1000 | = | 1 000 000 | = | 1 000 000 000 |
| | | 1 | = | 1000 | = | 1 000 000 |
| | | | | 1 | = | 1000 |

Für grössere Maasse multiplicirt man mit 10 und setzt griechische Zahlwörter vor.

10 Meter = 1 Dekameter; 100 Meter = 1 Hektometer; 1000 Meter = 1 Kilometer; 1 Cubikdecimeter wird 1 Liter genannt. Das Decimalsystem zeichnet sich ferner dadurch aus, dass die **Gewichtseinheit** in einer einfachen Beziehung zur Längeneinheit steht; dieselbe ist nämlich das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Wasser bei 4° (der Temperatur, bei der das Wasser die grösste Dichte hat) und wird **Gramm** genannt. Das Gramm wird wieder in Zehntel, Hundertel und Tausendtel getheilt und dieselben mit Decigramm, Centigramm und Milligramm bezeichnet.

1000 Gramme = 1 Kilogramm = dem Gewicht von 1 Cubikdecimeter Wasser bei 4°.

Als dieses System eingeführt wurde, beabsichtigte man, die Längeneinheit in Beziehung zum Erdumfang zu bringen und man gab dem Meter die Länge von $1/_{10\,000\,000}$ Theil der Entfernung des Aequators von den Polen, wie dieselbe damals durch Messungen festgestellt war. Spätere genauere Bestimmungen haben indessen gezeigt, dass die alten Messungen nicht genau waren und das Meter ist deshalb nicht ganz, obgleich sehr

nahe $1/_{10\,000\,000}$ jener Entfernung. Der Werth des metrischen Systems hängt indess durchaus nicht von dem Verhältniss der Längeneinheit zum Erdumfang ab. Das Normalmeter ist die Länge des Metallstabes, welcher sorgfältig in Paris aufbewahrt wird und von welchem Copien für den Gebrauch entnommen werden. 1 Meter = 443,296 Pariser Linien = 3,1862 preussische Fuss. Ein Kilogramm ist genau gleich 2 Zollpfunden.

Das Ziel des Chemikers ist die Erforschung aller der Erscheinungen, bei welchen eine vollständige Aenderung in den wesentlichen Eigenschaften der Körper stattfindet, den Grund der chemischen Vorgänge aufzusuchen und die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sie erfolgen. Zu diesem Zwecke stellt er Versuche an; das heisst er stellt Fragen an die Körper, indem er dieselben Umständen aussetzt oder unter Bedingungen zusammenbringt, welche er überwachen und verändern kann, und die Erscheinungen, welche er dabei beobachtet, sind die Antworten, aus denen er seine Schlüsse zu ziehen hat. Aus Versuchen, welche man bis jetzt mit allen Körpern, deren man habhaft werden konnte, angestellt hat, mögen dieselben fest, flüssig oder gasförmig sein, dem Mineralreiche, dem Pflanzenreiche oder dem Thierreiche angehören, hat sich ergeben, dass man dieselben in zwei grosse Abtheilungen bringen muss:

1. Zusammengesetzte Körper oder Verbindungen, d. h. Körper, welche man in zwei oder mehrere unter sich und von dem ursprünglichen Körper verschiedene Stoffe zerlegen kann.

2. Einfache Körper oder Elemente, d. h. solche Stoffe, aus denen man nichts von dem ursprünglichen wesentlich Verschiedenes ausscheiden kann.

Eine Verbindung enthält zwei oder mehrere einfache Körper, welche sich chemisch vereinigt haben. Kupfer und Schwefel sind einfache Stoffe, aus keinem derselben allein lässt sich etwas davon Verschiedenes erhalten. Werden aber beide zusammen erhitzt, so bildet sich eine chemische Verbindung derselben, aus welcher man die beiden Bestandtheile wieder abscheiden kann. So ist Wasser eine Verbindung zweier gasförmigen Elemente (Sauerstoff und Wasserstoff); Kochsalz enthält das metallische Element Natrium, verbunden mit dem einfachen Gase Chlor; Kalkstein, Thon, Zucker, Wachs sind chemische Verbindungen, während Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Quecksilber und Gold hier als Beispiele aus der Klasse der einfachen Stoffe erwähnt werden mögen.

Der folgende Versuch zeigt die Zerlegung einer Verbindung in ihre Elemente. In ein Probirröhrchen von schwerschmelzbarem Glas bringt man eine kleine Menge von rothem Quecksilberoxid und erhitzt dasselbe zum Glühen; es tritt Zersetzung ein; am kältern Theile der Röhre bildet sich ein grauer Anflug, welcher nach und nach zu silberglänzenden Kügelchen zusammenfliesst; es ist dies Quecksilber, der eine Bestandtheil des rothen Pulvers; der andere ist Sauerstoff, ein farbloses Gas, welches aus der Röhre die Luft verdrängt hat; die Gegenwart desselben lässt sich leicht nachweisen, indem ein glimmender Holzspan sich darin wieder entzündet. Durch längeres Erhitzen zersetzt sich das rothe Oxid vollständig in Quecksilber und Sauerstoff, welche beide zusammen genau so viel wiegen, als die angewandte Substanz.

Man kennt bis jetzt 63 einfache Körper; dieselben sind sehr verschiedenartiger Natur; eine grosse Anzahl derselben zeichnet sich dadurch aus, dass sie in ihren Eigenschaften viel Uebereinstimmendes zeigen, und von diesen sind einige wenige schon lange unter dem Namen Metalle bekannt, wie Gold, Silber, Kupfer, Eisen; andere Elemente sind gasförmig oder fest, aber verschieden von den Metallen, wie Kohle, Schwefel, Phosphor. Man theilt daher die einfachen Stoffe gewöhnlich in zwei grosse Klassen, die Metalle und die Nichtmetalle (Metalloide); diese Trennung ist aber durchaus keine scharfe und stützt sich auf schwankende und ungewisse Unterschiede, weshalb auch einige Elemente von dem einen Chemiker zu den Metallen, von dem andern zu den Nichtmetallen gestellt werden. Gewöhnlich nimmt man 15 Nichtmetalle und 48 Metalle an; diese 63 einfachen Körper sind das Material, aus dem das Gebäude der chemischen Wissenschaft aufgebaut ist; alle Stoffe, welche bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind, enthalten einen oder mehrere im freien Zustande oder als chemische Verbindungen.

Die folgende Liste enthält die bis jetzt (1868) bekannten einfachen Stoffe; die grossgedruckten sind die Nichtmetalle; die mit kleinerm Drucke die Metalle, von welchen die häufiger vorkommenden mit einem Stern bezeichnet sind:

| Namen | Zeichen | Verbindungs- oder Atomgewichte |
|---|---|---|
| *Aluminium | Al | 27,4 |
| *Antimon | Sb | 122,0 |
| **Arsen** | As | 75,0 |
| Baryum | Ba | 137,0 |
| Beryllium | Be | 9,3 |
| *Blei | Pb | 207,0 |
| **Bor** | B | 11,0 |
| **Brom** | Br | 80,0 |
| Cadmium | Cd | 112,0 |
| Cäsium | Cs | 133,0 |
| *Calcium | Ca | 40,0 |
| Cer | Ce | 92,0 |
| **Chlor** | Cl | 35,5 |
| *Chrom | Cr | 52,2 |
| Didym | Di | 95,0 |
| *Eisen | Fe | 56,0 |
| Erbium | Er | 112,6 |
| **Fluor** | Fl | 19,0 |
| *Gold | Au | 197,0 |
| Indium | In | 113,8 |
| **Jod** | J | 127,0 |
| Iridium | Ir | 198,0 |
| *Kalium | K | 39,1 |
| *Kobalt | Co | 58,7 |
| **Kohlenstoff** | C | 12,0 |
| *Kupfer | Cu | 63,5 |
| Lanthan | La | 94,0 |
| Lithium | Li | 7,0 |
| *Magnesium | Mg | 24,0 |
| *Mangan | Mn | 55,0 |
| Molybdän | Mo | 96,0 |
| *Natrium | Na | 23,0 |
| Nickel | Ni | 58,7 |
| Niobium | Nb | 94,0 |
| Osmium | Os | 199,2 |
| Palladium | Pd | 106,6 |
| **Phosphor** | P | 31,0 |
| *Platin | Pt | 197,5 |
| *Quecksilber | Hg | 200,0 |
| Rhodium | Rh | 104,4 |
| Rubidium | Rb | 85,4 |

| Namen | Zeichen | Verbindungs- oder Atomgewichte |
|---|---|---|
| Ruthenium | Ru | 104,4 |
| Sauerstoff | O | 16,0 |
| Schwefel | S | 32,0 |
| Selen | Se | 79,5 |
| *Silber | Ag | 108,0 |
| Silicium | Si | 28,0 |
| Stickstoff | N | 14,0 |
| *Strontium | Sr | 87,5 |
| Tantal | Ta | 182,0 |
| Tellur | Te | 128,0 |
| Thallium | Tl | 204,0 |
| Thorium | Th | 231,5 |
| Titan | Ti | 50,0 |
| Uran | U | 120,0 |
| Vanadin | V | 51,3 |
| Wasserstoff | H | 1,0 |
| *Wismuth | Bi | 210,0 |
| Wolfram | W | 184,0 |
| Yttrium | Y | 61,7 |
| *Zink | Zn | 65,2 |
| *Zinn | Sn | 118,0 |
| Zirkonium | Zr | 89,6 |

Einige der einfachen Stoffe sind sehr häufig und allgemein verbreitet; Sauerstoff z. B. ist in der Atmosphäre, im Wasser und in der festen Erdkruste in solcher Menge enthalten, dass er ungefähr die Hälfte des Gewichtes unseres Planeten ausmacht, während andere Elemente wie Erbium und Indium nur an wenigen bestimmten Orten und nur in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die einfachen Körper sind auf der Erde sehr unregelmässig vertheilt; in der Luft kommen nur 4 vor; im Meere sind bis jetzt 30 aufgefunden worden, während sie alle in der festen Erdrinde mehr oder weniger zerstreut enthalten sind; die Hauptmasse derselben besteht aus 8 Elementen, wie die nachstehende Tabelle zeigt, welche die Zusammensetzung der krystallinischen Gesteine in 100 Gewichtstheilen giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 44,0 — 48,7 | Calcium | 6,6 — 0,9 |
| Silicium | 22,8 — 36,2 | Magnesium | 2,7 — 0,1 |
| Aluminium | 9,9 — 6,1 | Natrium | 2,4 — 2,5 |
| Eisen | 9,9 — 2,4 | Kalium | 1,7 — 3,1 |

Ohne Zweifel existiren auf unserm Planeten noch andere Elemente neben den 63 bekannten; denn mit jedem Fortschritte der Wissenschaft werden neue und bessere Untersuchungsmethoden aufgefunden und vermittelst derselben häufig neue Elemente entdeckt; so hat die seit den letzten sieben Jahren in die Chemie eingeführte Methode der Spectralanalyse in dieser Zeit vier neue Elemente zu unserer Liste hinzugefügt. Mit weniger Bestimmtheit, aber doch mit grosser Wahrscheinlichkeit können wir annehmen, dass die sogenannten einfachen Körper ebenfalls durch verbesserte Hülfsmittel später einmal in einfachere Bestandtheile zerlegt werden; denn wir haben Beispiele, dass Stoffe, welche noch bis in die neuere Zeit für Elemente angesehen wurden, sich bei genauerer Untersuchung als Verbindungen auswiesen. Unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung der Himmelskörper war bis vor Kurzem auf die Untersuchung der Meteorsteine beschränkt, welche keine einfachen Stoffe enthalten, die sich nicht auch auf unserer Erde finden. Durch die schon erwähnte Methode der Spectralanalyse ist es aber in den letzten Jahren möglich geworden, die Gegenwart von vielen unserer einfachen Stoffe auch in der Sonne und den Fixsternen nachzuweisen; und zwar mit derselben Genauigkeit und Sicherheit, mit der wir deren Vorkommen in irdischer Materie beweisen können.

Im Folgenden werden zuerst die Nichtmetalle und deren Verbindungen untereinander in der Ordnung, wie sie nachstehend aufgeführt sind, abgehandelt werden:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff | Schwefel |
| Wasserstoff | Selen |
| Stickstoff | Tellur |
| Kohlenstoff | Silicium |
| Chlor | Bor |
| Brom | Phosphor |
| Jod | Arsen. |
| Fluor | |

# DIE NICHTMETALLE.

## Sauerstoff oder Oxygen.

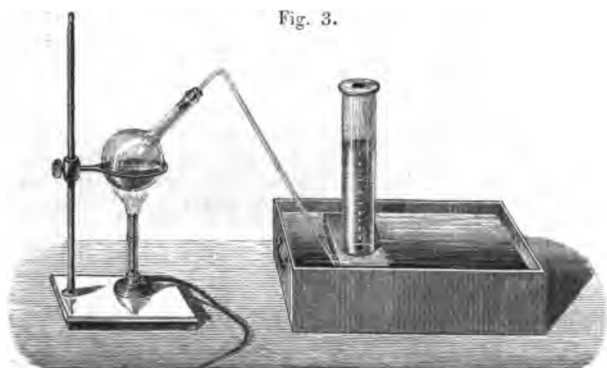
Atomgewicht 16 = O. Dichte = 16.

Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Er ist im freien Zustand in der Luft enthalten, gemischt mit anderen Gasen, und macht dem Raume nach ungefähr $^1/_5$ der Atmosphäre aus; mit anderen Elementen verbunden bildet er die Hälfte der Erdrinde und $^8/_9$ des Wassers. Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von dem englischen Chemiker Priestley entdeckt und unabhängig davon im folgenden Jahre von Scheele in Schweden. Als einfacher Körper wurde derselbe zuerst von Lavoisier in Paris erkannt, welcher die Rolle, die der Sauerstoff beim Verbrennungsprocesse spielt, nachwies und den dabei statthabenden chemischen Vorgang erklärte und dadurch den Grund zur heutigen Chemie legte.

Aus der Luft kann man den Sauerstoff nur auf Umwegen rein abscheiden; um ihn darzustellen benutzt man die Eigenschaft einiger seiner Verbindungen, denselben beim Erhitzen abzugeben. Es wurde schon oben erwähnt, dass das rothe Quecksilberoxid beim Glühen in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt und auf diese Weise wurde er zuerst von Priestley erhalten. Die Verbindung, welche man gewöhnlich zur Sauer-

stoffdarstellung anwendet, ist das Kaliumchlorat (chlorsaures Kali), welches 39,16 Gewichtsprocente Sauerstoff ausgiebt. Man bringt das gepulverte Salz in ein dünnes Glaskölbchen, in dessen Hals mittelst eines Korks eine Gasleitungsröhre befestigt ist, deren unteres Ende in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht (Fig. 3).

Fig. 3.



Beim Erhitzen mit einer Gaslampe schmilzt das Salz zuerst und entwickelt dann unter Aufschäumen Sauerstoffgas, welches in Blasen durch das Wasser entweicht und in Glasflaschen oder Cylindern, die mit Wasser gefüllt sind und deren Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht, aufgesammelt wird. Mischt man das Kaliumchlorat mit etwas Mangandioxid (Braunstein), so findet die Gasentwickelung schneller und bei niederer Temperatur statt; dieselbe Wirkung bringen Kupferoxid und Eisenoxid hervor; die Oxide erleiden dabei keine Veränderung.

Alle einfachen Stoffe mit Ausnahme von Fluor verbinden sich mit Sauerstoff; diese Verbindungen werden Oxide und der dabei statthabende Vorgang Oxidation genannt; geht die Oxidation eines Körpers rasch vor sich, so tritt gewöhnlich eine Entwickelung von Licht und Wärme ein, es findet Verbrennung statt. Alle brennbaren Körper verbrennen mit erhöhtem Glanze in Sauerstoff, und solche, welche an der Luft, in verdünntem Sauerstoff, nur schwierig verbrennen, wie Eisen, thun es leicht in reinem Sauerstoff. Ein glimmender Holzspan oder eine Wachskerze mit glühendem Dochte entzünden sich augenblick-

lich in diesem Gas; Schwefel brennt darin mit schön blauem Lichte und Phosphor mit einem blendenden Glanze, der dem Sonnenlichte verglichen werden kann. Bringt man in die Flaschen, in welchen diese Versuche angestellt wurden, etwas Wasser und schüttelt, so lösen sich die entstandenen Oxide auf; diese Lösungen besitzen einen sauren Geschmack und haben die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen; zufolge dieser Eigenschaft gab Lavoisier diesem Elemente den Namen Oxygen (von ὀξύς, sauer, und γεννάω, ich erzeuge), welcher im Deutschen durch Sauerstoff wiedergegeben wurde. Um die Verbrennung von Eisen in Sauerstoff zu zeigen, nimmt man eine dünne Uhrfeder oder ein Bündel dünnen Eisendrahtes, an deren Ende man ein Stückchen Zunder befestigt, dasselbe anzündet und das Eisen in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche hängt; das gebildete Oxid schmilzt durch die Verbrennungswärme und fällt in Tropfen herab.

Zur Sauerstoffdarstellung lassen sich noch viele andere Körper verwenden; wenn grössere Mengen davon gebraucht werden, so erhitzt man das bekannte Mineral Braunstein (Mangandioxid) in einer eisernen Flasche, in deren Mündung ein Flintenlauf gekittet ist, zum Glühen; das reine Mineral liefert 12,2 Proc. dieses Gases. Andere Methoden werden später erwähnt werden bei den betreffenden Verbindungen: Chlorkalk, Schwefelsäure, Bariumdioxid und Kaliumdichromat. Bringt man grüne Pflanzentheile, Blätter, in eine weisse Glasflasche, füllt dieselbe mit kohlensäurehaltigem Wasser und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so sieht man bald kleine Gasbläschen aufsteigen, welche aus reinem Sauerstoff bestehen. Dieser Sauerstoff stammt von dem Kohlendioxid (Kohlensäure) her, einer Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, welche von den Blättern aufgenommen wird; der Kohlenstoff wird von denselben zurückbehalten und Sauerstoff am Lichte ausgeschieden. Dieser Vorgang geht in der lebenden Pflanze fortwährend vor sich, welche das Kohlendioxid aus der Luft aufnimmt, den Kohlenstoff, der ihr als Nahrung dient, zurückbehält und den Sauerstoff wieder ausgiebt. Das in der Luft enthaltene Kohlendioxid stammt von der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Brennmaterialien und dem Athmungsprocess der Thiere ab. Beim Einathmen tritt die Luft in die Lungen, der Sauerstoff wird zurückbehalten und ins Blut übergeführt; die ausgeathmete Luft enthält Kohlendioxid. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf den thierischen Körper ist ein Verbrennungsprocess, wie sich aus folgendem

Versuche ergiebt. Bringt man in eine Glasflasche, in welcher man ein Stück Holzkohle oder eine kohlenstoffhaltige Substanz wie Holz oder Wachs in Sauerstoff verbrannt hat, klares Kalkwasser und schüttelt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem das Kohlendioxid sich mit Kalk zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung vereinigt; genau dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man durch eine Glasröhre Luft aus den Lungen in Kalkwasser bläst. Der ins Blut aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit einem Theil des Kohlenstoffs des Körpers und durch diese Oxidation wird die thierische Wärme erzeugt, welche höher als die der Umgebung ist. Sobald dieser chemische Vorgang aufhört, tritt der Tod ein, und die Körperwärme sinkt auf die der Luft herab.

Rothes Quecksilberoxid zerfällt beim Erhitzen in seine einfachen Bestandtheile, Quecksilber und Sauerstoff; eine solche Zerlegung einer chemischen Verbindung in ihre Elemente nennt man Analyse. Nimmt man dabei ein bestimmtes Gewicht und ermittelt die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile, so hat man eine quantitative Analyse ausgeführt. Der Aufbau einer chemischen Verbindung aus den Elementen wird Synthese genannt. Durch Synthese haben wir gefunden, dass Kupfersulfid aus Kupfer und Schwefel besteht. Durch die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen hat sich ergeben, dass jede Verbindung immer genau dieselbe Zusammensetzung hat, dass sie die einfachen Körper, aus denen sie besteht, immer genau in demselben unveränderlichen Verhältnisse enthält.

Rothes Quecksilberoxid besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| Sauerstoff . . | 16 | Gewichtstheilen |
| Quecksilber . | 200 | „ |
| | 216 | |

Aus 216 Gewichtstheilen erhält man immer 16 Gewichtstheile Sauerstoff und 200 Gewichtstheile Quecksilber.

Kaliumchlorat enthält drei einfache Körper in dem folgenden Verhältnisse:

| | | |
|---|---|---|
| Kalium . . . | 39,1 | Gewichtstheile |
| Chlor . . . . | 35,5 | „ |
| Sauerstoff . . | 48,0 | „ |
| | 122,6 | |

Beim Erhitzen entweicht aller Sauerstoff, 122,6 Gewichtstheile geben 48 Gewichtstheile Sauerstoff, und 74,6 Gewichts-

theile einer Verbindung von Chlor und Kalium, Kaliumchlorid genannt, bleiben in Form eines weissen Salzes zurück. Man kann hiernach also leicht berechnen, wie viel Quecksilberoxid oder Kaliumchlorat nöthig sind, um eine gewisse Menge von Sauerstoff darzustellen, oder wie viel Sauerstoff von einer bestimmten Menge von Quecksilberoxid oder Kaliumchlorat erhalten werden kann. Um die Zusammensetzung einer Verbindung auf eine leichte und bequeme Art auszudrücken, ist eine Art von Zeichensprache in die Chemie eingeführt worden; ein jedes Element wird mit einem oder zwei Buchstaben, seinem chemischen Zeichen, bezeichnet; gewöhnlich werden dazu die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen oder griechischen Namen genommen. So ist das Zeichen für Sauerstoff O, für Chlor Cl, für Kalium K, für Quecksilber Hg (Hydrargyrum). Diese Zeichen stehen aber nicht bloss für die Namen der Elemente, sondern ein jedes bedeutet zugleich eine gewisse Zahl (siehe Tabelle der einfachen Stoffe); diese Zahlen drücken die Gewichtsverhältnisse aus, in welchen sich die Elemente mit einander verbinden, und werden deshalb Verbindungsgewichte genannt. So bedeutet

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cl . . . | 35,5 | Gewichtstheile | Chlor |
| K . . . | 39,1 | „ | Kalium |
| O . . . | 16,0 | „ | Sauerstoff |
| Hg . . . | 200,0 | „ | Quecksilber. |

Vermittelst der chemischen Zeichen wird also nicht bloss die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ausgedrückt. HgO bedeutet also, dass das rothe Quecksilberoxid in 216 Gewichtstheilen 16 Gewichtstheile Sauerstoff und 200 Gewichtstheile Quecksilber enthält.

Kaliumchlorat besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kalium . | 39,1 | $= K$ |
| Chlor . . | 35,5 | $= Cl$ |
| Sauerstoff | 48,0 $= 3 \times 16$ | $= O_3$ |

Das Zeichen für Kaliumchlorat ist also $KClO_3$ und bedeutet 122,6 Gewichtstheile desselben.

Sauerstoff ist 16 mal schwerer als ein gleiches Volumen Wasserstoff, und nimmt man letzteres Gas, als das leichteste, als Einheit an, so ist die Dichte des Sauerstoffgases 16; die Dichten beider Gase stehen also im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte. Das specifische Gewicht des Sauerstoffs auf Luft als Einheit bezogen ist 1,1056. Ein Liter Sauerstoff wiegt

bei $0^0$ und bei dem Barometerstand von 760 Millimeter 1,4298 Gramme. Weder durch Druck noch durch Kälte konnte das Sauerstoffgas bis jetzt zu einer Flüssigkeit verdichtet werden.

Ozon. Reiner Sauerstoff erleidet eine merkwürdige Veränderung, wenn man elektrische Funken längere Zeit hindurchschlagen lässt; er nimmt einen eigenthümlichen Geruch an und verbindet sich leichter mit anderen Körpern, wirkt also stärker oxidirend. Solchen veränderten Sauerstoff nennt man activen Sauerstoff oder Ozon. Es ist noch nicht gelungen reines Ozon darzustellen; man kann bis jetzt nur einen kleinen Theil einer gegebenen Menge von Sauerstoff in diese Modification umwandeln; und es hat sich dabei gezeigt, dass dabei eine Volumverminderung eintritt. Ozon ist also Sauerstoff in einem verdichteten Zustande; da man die Volumverminderung sowohl als die Menge des gebildeten Ozons bestimmen kann, so ist es auch möglich die Dichte desselben zu finden; dieselbe ist $1^1/_2$mal so gross als die des Sauerstoffs, d. h. 3 Raumtheile Sauerstoff verdichten sich zu 2 Raumtheilen Ozon. Ausser durch elektrische Entladungen bildet sich Ozon häufig in geringer Menge bei langsamen Oxidationsprocessen, z. B. wenn man eine Stange Phosphor in eine mit feuchter Luft gefüllte Flasche hängt. Ausser seinem eigenthümlichen Geruch lässt sich Ozon leicht nachweisen durch seine Einwirkung auf Kaliumjodid (Jodkalium). Diese Verbindung wird von Sauerstoff nicht verändert, Ozon dagegen oxidirt das Kalium und setzt Jod in Freiheit. Die geringste Menge von freiem Jod kann aber leicht aufgefunden werden, da dasselbe die Eigenschaft hat, mit Stärkemehl eine tiefblaue Verbindung einzugehen. Zur Nachweisung von Ozon bedient man sich Streifen von weissem Fliesspapier, welche man in mit Jodkaliumlösung versetzten dünnen Stärkekleister getaucht hat. Bei geringen Ozonmengen färbt sich das Papier schwach röthlich oder bläulich, bei grösseren tiefblau. Man bedient sich dieses Mittels, um Ozon in der Luft nachzuweisen; dabei darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass einige andere Gase ebenfalls Jod aus Kaliumjodid frei machen und deshalb das Papier färben.

---

## Wasserstoff oder Hydrogen.

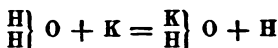
Atomgewicht 1 = H. Dichte 1.

Farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack, das noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte, von allen bekannten Stoffen der leichteste; es ist 14,47 mal leichter als Luft; sein specifisches Gewicht auf Luft als Einheit bezogen ist 0,0692; aus verschiedenen Gründen ist es bequemer, Wasserstoff als das leichteste Gas als Einheit anzunehmen, um die Gewichte gleicher Raumtheile anderer Gase zu vergleichen. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei $0^0$ und bei dem Barometerstand von 760 Millimeter 0,08936 Gramme.

Wasserstoff findet sich im freien Zustande in kleiner Menge in vulcanischen Gasen; die Hauptmenge auf unserm Planeten jedoch ist mit Sauerstoff verbunden als Wasser vorhanden (ὕδωρ, Wasser, γεννάω, ich erzeuge); ausserdem bildet der Wasserstoff einen Hauptbestandtheil der Thiere und Pflanzen. Wasserstoff wurde zuerst im 16. Jahrhundert von Paracelsus dargestellt; seine Eigenschaften wurden aber erst 1781 von Cavendish genauer untersucht.

Um Wasserstoff aus Wasser darzustellen benutzt man die Eigenschaft einiger Metalle, welche grosse Neigung haben sich mit Sauerstoff zu verbinden, Wasser zu zersetzen, d. h. den Wasserstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu verdrängen. Die Metalle Kalium und Natrium thun dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so tritt lebhafte Einwirkung ein, Wasserstoff wird frei, und entzündet sich durch die bei Zersetzung auftretende Wärme. Um den Wasserstoff, der sich auf die Weise entwickelt, zu sammeln, wickelt man das Kalium oder besser Natrium, das weniger lebhaft wirkt, in ein Stück dünnes Drahtnetz und bringt es schnell unter einen mit Wasser gefüllten Cylinder, dessen Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht.

Wasser enthält auf 16 Gewichtstheile Sauerstoff 2 Gewichtstheile Wasserstoff, und seine chemische Formel ist daher $H_2O$; wirkt Kalium oder Natrium darauf ein, so wird die Hälfte des Wasserstoffs in Freiheit gesetzt und das Metall nimmt dessen Stelle ein; einen solchen Vorgang drückt man durch eine chemische Gleichung aus:

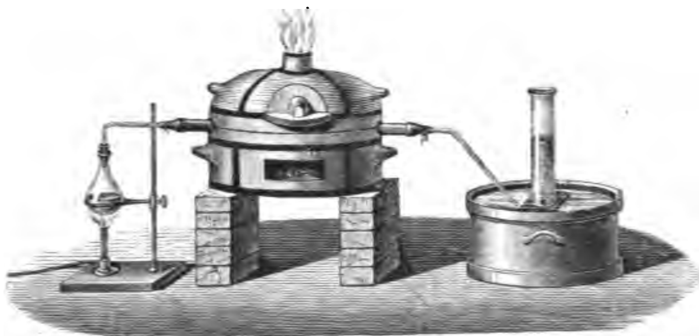


$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + K = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + H$$

d. h. Wasser mit Kalium zusammengebracht giebt Kaliumhydroxid und Wasserstoff. Das gebildete Hydroxid löst sich im Wasser auf; man kann dessen Gegenwart leicht nachweisen durch den eigenthümlich ätzenden Geschmack der Lösung, weshalb diese Verbindung den Namen Aetzkali führt, so wie durch die Eigenschaft, von Säuren geröthetes Lackmuspapier wieder zu bläuen.

Andere Metalle wie Zink und Eisen zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur. Den Apparat, welchen man anwendet, um Wasserstoff durch die Einwirkung von rothglühendem Eisen auf Wasser darzustellen, zeigt Fig. 4. Derselbe besteht aus

Fig. 4.

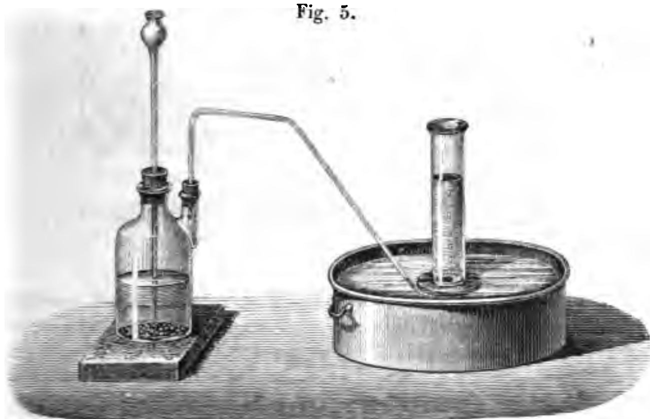


einer eisernen Röhre, z. B. einem Flintenlauf, welche mit Eisendrehspänen gefüllt ist und in einem Ofen zum Glühen erhitzt wird, und durch welche man Wasserdampf streichen lässt. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, ein Oxid bildend, und aller Wasserstoff wird frei.

Eine bequemere Methode, welche man gewöhnlich zur Darstellung von Wasserstoff anwendet, beruht darauf, dass die Metalle, welche Wasser bei höherer Temperatur zersetzen, bei gewöhnlicher Temperatur aus gewissen Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, Wasserstoff entbinden. Man bringt granulirtes Zink in eine mit einer Gasleitungsröhre versehene Flasche und giesst durch die Trichterröhre (Fig. 5) ein kaltes Gemisch

von 1 Gewichtstheile Schwefelsäure und 8 Gewichtstheilen Wasser ein; der Wasserstoff entwickelt sich unter Aufbrausen

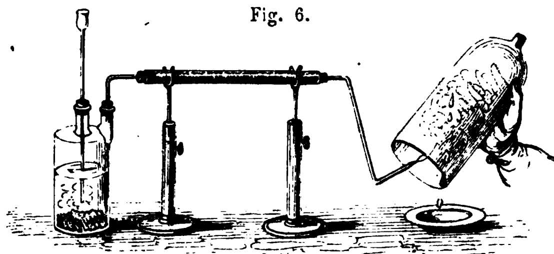
Fig. 5.



und wird auf dieselbe Weise wie Sauerstoff aufgefangen. Hierbei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man erst alle Luft aus dem Apparate durch den Wasserstoff verdrängen lässt, ehe man das Gas auffängt, da das zuerst entweichende Gemenge von Wasserstoff und Luft beim Anzünden explodirt. Von der Reinheit kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Probirröhrchen damit füllt und dasselbe mit der Oeffnung abwärts einer Flamme nähert; so lange das Gas noch mit Luft gemischt ist, findet eine schwache Explosion statt; dasselbe brennt aber ruhig, sobald alle Luft verdrängt ist. Wasserstoff brennt beim Anzünden an der Luft mit einer bläulichen Flamme, welche nicht leuchtet, aber eine sehr hohe Temperatur besitzt, und wird dabei zu Wasser oxidirt. Man kann dies leicht durch einen Versuch beweisen, wenn man trocknen Wasserstoff aus einer Röhre mit feiner Oeffnung austreten lässt, anzündet und über die Flamme ein trocknes Becherglas oder eine Glasglocke hält (Fig. 6). Das Gefäss beschlägt sich bald mit Thau, der sich nach und nach in Tropfen ansammelt und an den Wänden herabtropft. Sammelt man diese Tropfen, so kann man sich leicht überzeugen, dass sie reines Wasser sind. Da Wasserstoff 14,47 mal leichter als Luft ist, so entweicht er aus einem Ge-

fäss, dessen Mündung nach oben gerichtet ist, sehr schnell und man kann das Gas aufwärts von einem Gefässe in ein anderes

Fig. 6.



fliessen lassen. Bringt man in einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder, dessen Mündung man nach unten hält, eine brennende Kerze, so entzündet sich das Gas an der Oeffnung, wo es mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt; die Kerze aber erlischt im Innern, da Wasserstoff sich unter diesen Umständen nicht mit Kohlenstoff verbindet; dieselbe entzündet sich aber beim Herausnehmen wieder an der Wasserstoffflamme.

Verdampft man die Flüssigkeit in der Flasche, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hat, zur Trockne, so bleibt ein weisses Salz zurück, welches Zinksulfat genannt wird. Schwefelsäure ist eine Verbindung von Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff. In Berührung mit Zink entweicht der Wasserstoff, und das Metall tritt an seine Stelle; dieser Austausch wird durch folgende Gleichung deutlich gemacht:



$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

| Schwefelsäure besteht aus | | | Zinksulfat ist | |
|---|---|---|---|---|
| Schwefel | 32 | $= S$ | $S =$ | 32 |
| Sauerstoff | 64 | $= O_4$ | $O_4 =$ | 64 |
| Wasserstoff | 2 | $= H_2$ | $Zn =$ | 65,2 |
| | 98 | $= SO_4H_2$ | | 161,2 $= SO_4Zn$ |

65,2 Gewichtstheile Zink erfordern also 98 Gewichtstheile Schwefelsäure und geben 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 161,2 Gewichtstheile Zinksulfat. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Zink nicht ein, weil Zinksulfat darin nicht löslich ist; man muss deshalb Wasser zusetzen, welches das Salz auflöst, so dass das Zink eine reine metallische Oberfläche behält.

---

## Physikalische Eigenschaften der Gase.

Wir haben oben gesehen, wie man leicht berechnen kann, wie viel Sauerstoff oder Wasserstoff dem Gewicht nach man aus einer gegebenen Menge von Kaliumchlorat oder Zink erhalten kann, oder wie viel von diesen Verbindungen erforderlich ist, um eine gewisse Gewichtsmenge eines jener Gase darzustellen. Gase werden aber selten dem Gewichte, sondern fast immer dem Volum nach bestimmt, und ehe wir daher zu den Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff übergehen, müssen wir erst die Methoden kennen lernen, wie diese Bestimmung geschieht, und haben zu diesem Zwecke erst einige physikalische Eigenschaften der Gase, deren Kenntniss erforderlich ist, näher zu betrachten.

### Ausdehnung der Gase durch Wärme.

Alle Körper dehnen sich beim Erwärmen aus; diese Ausdehnung ist bei gleicher Temperaturerhöhung am geringsten bei festen Körpern, grösser bei Flüssigkeiten, aber für verschiedene Substanzen sehr verschieden; gasförmige Körper dagegen dehnen sich nicht nur am stärksten aus, sondern alle dehnen sich ganz gleichmässig aus. Durch sorgfältige Versuche hat man festgestellt, dass bei einem jeden Gas die Zunahme des Volumens bei der Temperaturerhöhung von 1° des 100theiligen Thermometers $\frac{1}{273}$ des Rauminhaltes bei 0° ist.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nimmt also ein Gas bei 0° | 273 | Raumtheile | ein, |
| so nimmt es bei 1° | 274 | " | " |
| bei 2° | 275 | " | " |
| bei 3° | 276 | " | " |
| und bei t° | 273 + t | " | " |

oder ein Raumtheil bei 0° wird zu $1^1/_{273}$ oder 1,003665 bei 1°. Den Bruch $^1/_{273}$ = 0,003665 nennt man den **Ausdehnungscoefficienten** der Gase.

Will man also wissen, welchen Raum 1000 CC. Wasserstoff gemessen bei 0° einnehmen, wenn die Temperatur auf 20° steigt,

so hat man sich zu erinnern, dass 273 Raumtheile bei 0° zu 273 + 20 = 293 Raumtheilen bei 20° werden, also 1000 CC. bei 0° werden bei 20° $= \frac{1000 . 293}{273} = 1073,2$ . . Wünscht man dagegen zu finden, welches Volum ein Gas bei 0° einnimmt, das bei 20° 1000 CC. einnahm, so hat man sich zu erinnern, dass wenn ein Gas von 20° auf 0° abgekühlt wird, das Volumen sich im Verhältniss von 293 : 273 verkleinert oder 1000° bei 20° werden bei 0° $= \frac{1000 \times 273}{293}$. Hat man das Volum eines Gases bei 20° gemessen und will wissen, was es bei 50° ist, so hat man dieses Volum mit $\frac{273 + 50}{273 + 20} = \frac{323}{293}$ zu multipliciren.

## Verhalten der Gase zum Druck.

Alle Körper vermindern unter Druck ihr Volum; feste und flüssige Körper thun dies nur in geringem Maasse; Gase lassen sich sehr stark zusammendrücken, und wird der Druck aufgehoben, so nehmen sie ihr ursprüngliches Volum wieder an. Alle Gase vermindern ihr Volum unter demselben Drucke ganz gleichmässig, und die Beziehungen zwischen Druck und Volum werden durch ein sehr einfaches Gesetz ausgedrückt, das nach den Entdeckern das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz genannt wird. Es heisst: das Volum der Gase verhält sich umgekehrt wie der Druck, dem sie ausgesetzt sind.

Hat man also 1 Volum eines Gases und vermindert den Druck, dem es ausgesetzt ist, auf die Hälfte, so wird es 2 Volumina einnehmen, ist der Druck nur $\frac{1}{3}$, so wird es sich zu 3 Volumina ausdehnen, wird dagegen der Druck verdoppelt, so wird es nur halb so viel Raum einnehmen, bei 3fachem Druck nur $\frac{1}{3}$ u. s. w.

Der Druck, welchen die Atmosphäre auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch das Barometer gemessen; derselbe ist im Mittel gleich einer Quecksilberschichte von 760 Millimeter Höhe. Der Luftdruck ist aber fortwährenden Schwankungen unterworfen; wird derselbe grösser, so steigt das Quecksilber im Barometer, vermindert er sich, so sinkt die Quecksilbersäule. Alle Gase, welche auf unserm Planeten existiren, sind diesem Drucke unterworfen, und ihre Volumina vergrössern oder ver-

kleinern sich, dem oben erwähnten Gesetze folgend, im Verhältniss wie der Luftdruck sich vermindert oder vermehrt. Es folgt hieraus, dass wenn man berechnen will, welches Volum Wasserstoff eine bestimmte Menge von Zink liefern kann, man nicht nur die Temperatur, bei der das Gas aufgefangen wird, wissen muss, sondern auch den Luftdruck, bei dem es gemessen wird. Um die Volumina verschiedener Gase vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, als Normaltemperatur 0° und als Normaldruck den Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter anzunehmen.

Nehmen wir nun an, wir wollten einen Gasometer, welcher 10 Liter hält, mit Sauerstoff füllen bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 752 Mm., so können wir leicht berechnen, wie viel Kaliumchlorat dazu erforderlich ist; denn wir wissen, dass 122,6 Gewichtstheile Kaliumchlorat 48 Gewichtstheile Sauerstoff liefern, und dass 1 Liter Sauerstoff bei Normaltemperatur und Druck 1,4298 Gramme wiegt. Was ist also das Gewicht von 10 Liter Sauerstoff, bei 15° und unter 752 Mm. Druck?

10 Liter bei 0° und 760 Mm. gemessen werden bei 15° und 752 Mm. $= \frac{10 . 760 . (273 + 15)}{752 . 273} = 10{,}661$ Liter.

Da nun 10 Liter bei 0° und 760 Mm. 14,298 Gramme wiegen, so wiegen 10 Liter bei 15° und 752 Mm. $\frac{14{,}298 . 10}{10{,}661}$ $= 13{,}441$ Gramme. Um aber 13,441 Gramme Sauerstoff darzustellen braucht man $\frac{122{,}6 . 13{,}441}{48} = 34{,}254$ Gramme Kaliumchlorat.

Genau in derselben Weise kann man finden, wie viel Zink und Schwefelsäure erforderlich sind um einen Luftballon, dessen Rauminhalt 150 Cubikmeter beträgt, mit Wasserstoff zu füllen, wenn die Temperatur 11° ist und das Barometer auf 763 Mm. steht.

## Messen der Gase.

Unter den Apparaten, welche man benutzt, um Gase zu messen und deren Zusammensetzung dem Rauminhalt nach zu ermitteln, ist das **Eudiometer** der wichtigste. Dasselbe be-

steht aus einer langen Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen und mit einer genauen Millimetereintheilung versehen ist (Fig. 7). Der Rauminhalt, welcher einem jeden Theilstriche

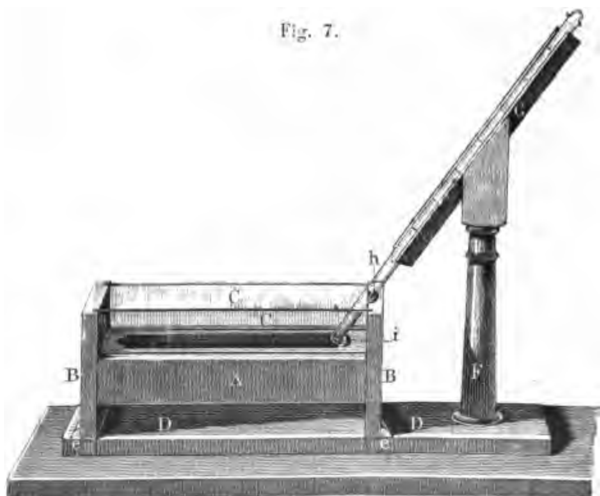


Fig. 7.

entspricht, wird durch Versuche genau ermittelt. Am obern verschlossenen Ende des Rohres sind zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche dazu dienen, um Gasgemische durch den elektrischen Funken entzünden zu können. Zum Gebrauch wird die Röhre mit Quecksilber gefüllt und in einer mit Quecksilber gefüllten Wanne umgekehrt; dann lässt man das Gas, das analysirt oder gemessen werden soll, vermittelst einer Gasleitungsröhre eintreten. Durch Ablesung an der Scala erfährt man, welches Volum dasselbe einnimmt, und man hat nun den Druck und die Temperatur zu bestimmen, um zu finden, welchen Raum es bei 0° und einem Druck von 760 Mm. einnehmen würde. Die Temperatur wird durch ein genaues Thermometer bestimmt, das in der Nähe des Instrumentes aufgehängt ist, und man liest nicht eher ab, bis dasselbe längere Zeit einen constanten Stand eingenommen hat; um den Druck zu bestimmen, unter welchem das Gas sich befindet, ist erforderlich der Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre über dem Quecksilber-

spiegel in der Wanne. Alle Ablesungen geschehen in einiger Entfernung mittelst eines Fernrohres, um den Einfluss der Körperwärme so viel als möglich zu vermeiden. Nimmt z. B. ein Gas im Eudiometer 50 Raumtheile ein und ist die Temperatur 10°, der Barometerstand 750 Mm. und die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre 430 Mm., so ist der Druck, unter dem das Gas sich befindet, 750 — 430 = 320 Mm. Quecksilberhöhe und das Volum bei Normaldruck und Normaltemperatur daher

$$\frac{50 . 320 . 273}{760 . (273 + 10)} = 20{,}31 \text{ Raumtheile.}$$

Nicht bloss Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, folgen den oben erwähnten Gesetzen, sondern alle Stoffe, welche sich in Gase oder Dämpfe verwandeln lassen, sind in diesem Zustande diesen Gesetzen unterworfen, so lange Druck und Temperatur nicht zu nahe dem Punkte kommen, wo sie den tropfbarflüssigen Zustand annehmen. Näheres darüber wird bei den betreffenden Körpern erwähnt werden.

## Diffusion der Gase.

Bringt man zwei oder mehrere Gase, welche sich nicht chemisch verbinden, zusammen, so mischen sie sich nach kurzer Zeit vollständig mit einander. Leitet man z. B. Kohlendioxid, welches 22 mal schwerer als Wasserstoff ist, auf den Boden eines Gefässes, das mit Wasserstoff gefüllt ist, so wird nach einiger Zeit eine innige Mischung der beiden Gase eingetreten sein und ein bestimmter Raumtheil aus dem obern Theile des Gefässes genau so viel Kohlendioxid enthalten, als ein gleiches Volum am Boden desselben; diese Eigenschaft bezeichnet man mit Diffusion der Gase. Verschiedene Gase diffundiren mit verschiedener Schnelligkeit; so entweichen aus einem Gefässe, welches mit Sauerstoff gefüllt und mit der Oeffnung nach oben gerichtet ist, 94,5 Proc. dieses Gases in derselben Zeit, als aus einem mit Kohlendioxid gefüllten 47 Proc. entweichen.

Zu Untersuchungen über Diffusion benutzt man Glasröhren, deren eines Ende mit einer dünnen Platte verschlossen ist, die aus einem sehr feinporigen Material besteht; am besten eignen sich hierzu Gyps- oder Graphitplatten. Füllt man eine solche Röhre mit Wasserstoff, wobei man auf die Graphitplatte eine genau darauf geschliffene Glasplatte deckt, um das Entweichen

des Gases zu verhindern, bringt dann das offene Ende der Röhre unter Wasser und nimmt dann die Glasplatte weg, so fängt das Wasser in der Röhre an zu steigen, als ob ein luftleerer Raum entstanden wäre, indem der Wasserstoff schneller in die äussere Luft diffundirt, als dieselbe durch die poröse Platte eindringen kann. Untersucht man das in der Röhre befindliche Gas, wenn das Wasser nicht weiter steigt, so findet man, dass es nur aus Luft besteht.

Die Schnelligkeit, mit welcher ein Gas diffundirt, hängt von seinem specifischen Gewichte ab und folgt einem bestimmten Gesetze, welches heisst: die Schnelligkeit der Diffusion verhält sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Gasdichten.

So entweichen durch die Scheidewand 4 Raumtheile Wasserstoff in derselben Zeit als 1 Raumtheil Sauerstoff, indem das letztere Gas 16 mal schwerer als das erstere ist.

Diese Eigenschaft der Gase ist von der grössten Wichtigkeit, da durch dieselbe hauptsächlich die Luft in grossen Städten und Wohngebäuden immer erneuert und rein gehalten wird.

## Oxide des Wasserstoffs.

Wasserstoffoxid oder Wasser $H_2O$. Molekulargewicht 18, Dichte 9.
Wasserstoffdioxid $H_2O_2$. Molekulargewicht 34.

Wasser oder Wasserstoffoxid, $H_2O$, bildet sich durch directe Verbindung der beiden Elemente, wenn Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff brennt. Die Zusammensetzung des Wassers wurde 1781 von Cavendish entdeckt; derselbe bewies, dass 2 Volumina Wasserstoff sich mit 1 Volum Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Den Apparat, den er dazu anwandte, zeigt in etwas vervollkommneter Gestalt Fig. 8. In der mit einer Theilung versehenen Glasglocke brachte er 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff zusammen und liess dieses Gemisch durch Oeffnen der Hähne in das obere starkwandige Glasgefäss steigen, welches vorher luftleer gepumpt und dann gewogen worden war. Vermittelst zweier in dieses Gefäss eingeschmolzenen Platindrähten liess er einen elektrischen Funken durchschlagen; die Gase verbanden sich unter Explosion, und die Wände des Gefässes beschlugen sich mit Thautropfen. Beim Wiederwägen zeigte sich, dass das Gewicht sich nicht geändert hatte, und

wurden die Hähne unter Wasser geöffnet, so füllte sich das Gefäss ganz damit an, zum Zeichen, dass die Gase sich

Fig. 8




vollständig verbunden hatten. Hiermit war also bewiesen, dass durch Vereinigung von 1 Raumtheil Sauerstoff mit 2 Raumtheilen Wasserstoff ein dem Gewicht der angewandten Gase gleiches Gewicht Wasser gebildet worden war.

Seit dieser Zeit hat man die Zusammensetzung des Wassers durch bessere Methoden vielfach wieder bestimmt und die Resultate Cavendish's bestätigt. Die schärfste Methode ist eine Abänderung der von Cavendish benutzten und beruht auf Anwendung des Eudiometers. Nachdem dasselbe mit Quecksilber gefüllt ist, leitet man Wasserstoff ein und bestimmt dessen Volum genau mit Befolgung aller oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln. Nehmen wir an, es seien 100 Raumtheile. Man bringt dann Sauerstoff hinzu und bestimmt dessen Volum; es seien 75 Raumtheile. Die Röhre darf bei diesem Versuche höchstens bis zur Hälfte mit dem Gasgemenge gefüllt sein, da bei der Vereinigung der Gase eine starke Wärmeentwickelung stattfindet und die Gase sich bedeutend ausdehnen. Man presst dann das offene Ende des Eudiometers gegen eine Kautschukplatte, welche sich unter dem Quecksilber in der Wanne befindet, und lässt dann vermittelst der Platindrähte einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen; eine schnelle Verbrennung findet statt, und die kalten Röhrenwände beschlagen sich mit Thau von gebildetem Wasser, welches nur etwa $^1/_{2000}$

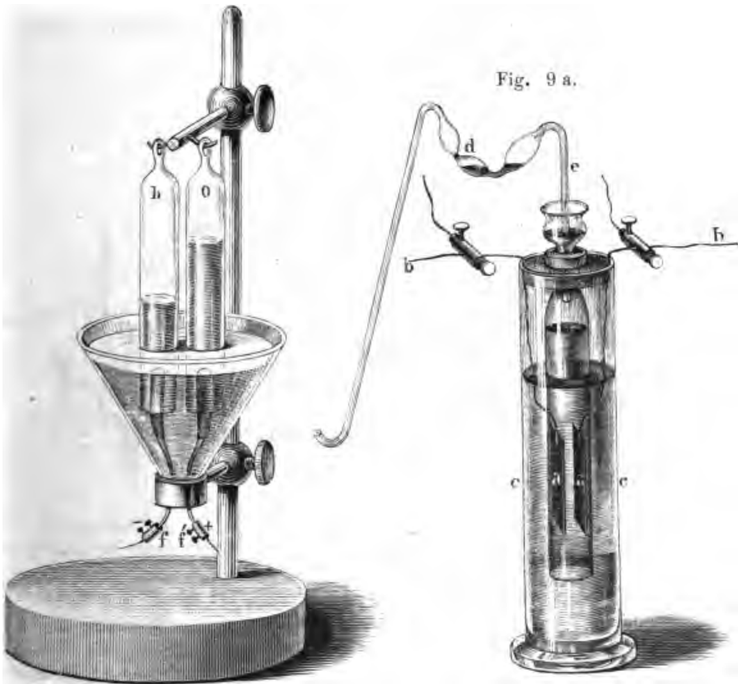
des Raumes einnimmt, welchen die Gase vor der Verbrennung einnahmen. Das Quecksilber im Eudiometer steigt deshalb, sobald die Kautschukplatte von der Oeffnung ehtfernt wird. Man bestimmt nun genau das Volum des zurückgebliebenen Gases und wird bei unserm Versuche finden, dass es 25 Raumtheile beträgt und, was leicht nachzuweisen, reiner Sauerstoff ist. Folglich haben sich 50 Raumtheile Sauerstoff mit 100 Raumtheilen Wasserstoff vereinigt. Umgiebt man nun das Eudiometer mit einem Glasgefässe, durch welches ein Dampfstrom bläst, so verflüchtigt sich das gebildete Wasser unter dem verminderten Drucke vollständig und der Dampf desselben nimmt 100 Raumtheile ein. 2 Raumtheile Wasserdampf enthalten also 2 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff, und demnach ist die Dichte des Wasserdampfes auf Wasserstoff als Einheit bezogen $\frac{16 + 2}{2} = 9$.

Leitet man einen starken galvanischen Strom durch Wasser, so wird dasselbe in seine Bestandtheile zerlegt, und es lässt sich hierdurch die Zusammensetzung des Wassers auf analytischem Wege klar demonstriren. Man benutzt zu diesem Zwecke ein Glasgefäss (Fig. 9), welches man mit Wasser füllt, zu dem man etwas Schwefelsäure gefügt hat, um es zu einem bessern Leiter der Elektricität zu machen. Der Boden des Gefässes besteht aus einem Kautschukstopfen, durch welchen zwei Platindrähte gehen, die mit zwei kleinen Platinplatten verbunden sind; über ein jedes dieser Platinbleche stülpt man eine mit Wasser gefüllte Probirröhre von gleichem Durchmesser und Rauminhalt und bringt die Platindrähte mit den Polen einer 4zelligen Bunsen'schen Batterie in Verbindung. Gasentwickelung tritt ein, und zwar entwickelt sich an der mit dem Zink verbundenen Platte doppelt so viel Gas, welches aus reinem Wasserstoff besteht, als an der, welche mit der Kohle in Verbindung steht, wo Sauerstoff frei wird. Lässt man die elektrolytische Zersetzung des Wassers in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Gefässe vor sich gehen, so kann man das Gemenge der beiden Gase auffangen. Dasselbe explodirt mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht mit grosser Heftigkeit; um dies auf ungefährliche Weise zu zeigen, bedient man sich am besten der sogenannten Sodawasserflaschen, welche man mit dem Knallgase, wie dieses Gemisch genannt wird, füllt und dasselbe anzündet, wobei ein Knall wie ein starker Pistolenschuss entsteht, weil der gebildete Wasserdampf

durch die starke, bei der Verbrennung erzeugte Hitze plötzlich und gewaltsam ausgedehnt wird.

Chemisch reines Knallgas wird häufig bei Gasanalysen benutzt; zu seiner Darstellung wendet man einen Zersetzungsapparat an, wie Fig. 9 a zeigt.

Fig. 9.




Da Sauerstoff 16 mal schwerer als Wasserstoff ist und beide sich im Raumverhältniss von 1 zu 2 verbinden, so ergiebt sich, dass 16 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoff zu Wasser vereinigen.

Diese Verhältnisse sind aber auch direct durch genaue Gewichtsbestimmungen festgestellt worden; man hat dabei von der Eigenschaft des Kupferoxids Gebrauch gemacht, dass dasselbe beim Glühen für sich keinen Sauerstoff abgiebt, aber in

Berührung mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser zu metallischem Kupfer reducirt wird. Nimmt man nun eine bestimmte Gewichtsmenge dieses Oxids, erhitzt dasselbe und leitet Wasserstoff darüber, sammelt das erzeugte Wasser auf, wägt dasselbe, so wie das zurückbleibende Kupfer, so hat man alle Daten, um die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach zu finden. Der Apparat, welcher ursprünglich zu dieser Gewichtssynthese des Wassers diente, ist in Fig. 10 dargestellt. Der

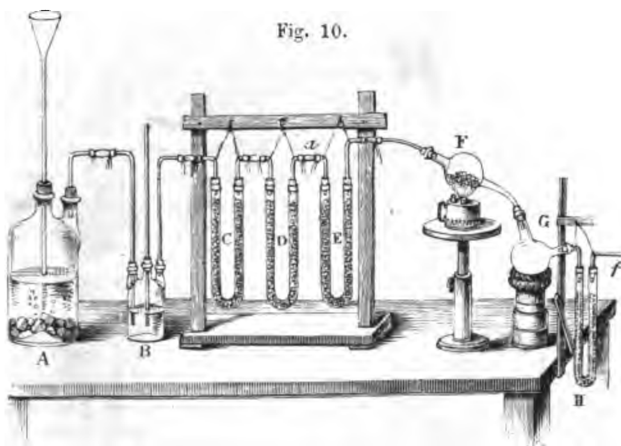


Fig. 10.

Wasserstoff wird durch eine Reihe von Uförmigen Röhren geleitet, welche Substanzen enthalten, die jede Spur fremder Gase, so wie alle Feuchtigkeit zurückhalten (*C*, *D*, *E*). Um sicher zu sein, dass das Gas vollkommen trocken ist, ist die Röhre *E* angebracht, welche einen Körper enthält, welcher Wasserdampf begierig absorbirt; diese Röhre wird vor und nach dem Versuche gewogen und, wenn das Gewicht unverändert geblieben, ist man sicher, dass das Gas keine Spur von Feuchtigkeit mehr enthielt. Das vollkommen reine Gas kommt in der Glaskugel *F* mit erhitztem reinem Kupferoxid zusammen und der Wasserdampf, welcher sich bildet, sammelt sich in der Kugel *G* als Wasser an; jede Spur von Feuchtigkeit, welche sich nicht darin verdichten sollte, wird in der Röhre *H*, die mit in Schwefelsäure getränkten Bimsstein gefüllt ist, zurückgehalten.

Jeder einzelne Theil des Apparates wird vor und nach dem Versuche sorgfältig gewogen; der Gewichtsunterschied von *F*

giebt das Gewicht des Sauerstoffs, welcher in dem gebildeten Wasser enthalten ist, dessen Menge man durch die Gewichtszunahme von *G* und *H* erfährt. Eine Reihe von mit grosser Sorgfalt angestellten Versuchen ergab, dass 100 Gewichtstheile Wasser 88,88 Gewichtstheile Sauerstoff und 11,12 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten.

Obgleich bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff eine nur geringe Lichtentwickelung stattfindet, so ist doch die Temperatur der Flamme eine sehr hohe, und noch grössere Hitze wird entwickelt, wenn die Verbrennung in reinem Sauerstoff vor sich geht. In dem sogenannten Knallgasgebläse wird von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht. Die beiden Gase sind getrennt in zwei grossen Kautschuksäcken enthalten und werden erst an dem Punkte, wo die Verbrennung vor sich geht, in Berührung gebracht; die Temperatur der dadurch erzeugten Flamme ist so hoch, dass die am schwersten schmelzbaren Metalle, wie Platin, darin zum Schmelzen gebracht werden; Eisendraht verbrennt darin unter prächtigem Funkensprühen; ein Stück Kreide wird zur stärksten Weissgluth erhitzt und strahlt ein höchst intensives Licht aus, welches man zu Signalen und zu künstlicher Beleuchtung benutzt (Drummond's Kalklicht).

Das Wasser kommt in der Natur in den drei Aggregatzuständen vor, starr als Eis, flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf. Die Temperatur, bei der Wasser gefriert, ist eine constante und genau dieselbe, bei der Eis wieder schmilzt; dieselbe ist der 0-Punkt des 100theiligen Thermometers. Ueber 0° kann Eis nicht existiren, obwohl man unter gewissen Umständen Wasser unter 0° abkühlen kann, ohne dass dasselbe gefriert. Wenn Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand übergeht, findet eine Volumverminderung statt, und wenn Wasser gefriert, eine plötzliche Ausdehnung. 1 Raumtheil Wasser von 0° giebt 1,099 Raumtheile Eis von derselben Temperatur. Die fast unwiderstehliche Kraft, welche diese Ausdehnung ausübt, zeigt sich im Winter in dem Zerklüften der Felsen; Wasser dringt in deren Spalten und Zwischenräume ein und erweitert dieselben beim Gefrieren, und durch Wiederholung dieses Vorganges zerfallen grosse Felsmassen nach und nach in kleine Bruchstücke. Bomben, welche man mit Wasser füllt und mit einer genau passenden Schraube verschliesst, bersten, wenn man sie einer Temperatur unter 0° aussetzt.

Wenn Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand

übergeht, findet neben Volumverminderung noch eine andere, merkwürdige Erscheinung statt, nämlich ein Verschwinden von Wärme. Dieselbe wird gebunden oder latent, wie der folgende Versuch klar macht. Mischt man 1 Kilo Wasser von 0° und 1 Kilo Wasser von 79°, so erhält man 2 Kilo Wasser von 39,5° oder der mittlern Temperatur; bringt man dagegen 1 Kilo Eis von 0° zu 1 Kilo Wasser von 79°, so schmilzt das Eis und man erhält 2 Kilo Wasser, deren Temperatur genau 0° ist. Die Wärmemenge, welche in dem warmen Wasser enthalten war, ist für das Gefühl vollständig verschwunden; sie hat dazu gedient, das Eis zu schmelzen, das Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Um Eis von 0° in Wasser von derselben Temperatur zu verwandeln, ist also eine bestimmte Menge von Wärme erforderlich; eine Menge, die hinreicht, dasselbe Gewicht Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen, wird latent oder gebunden. Man sagt daher, die latente Wärme des Wassers ist gleich 79 Wärmeeinheiten, und versteht unter 1 Wärmeeinheit die Wärmemenge, welche nöthig ist, 1 Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erwärmen. Wenn Wasser wieder gefriert, so wird die gebundene Wärme wieder frei; setzt man dasselbe einer Temperatur unter 0° aus, so bleibt doch die Temperatur, so lange noch flüssiges Wasser vorhanden ist, constant auf 0°.

Dieses Verschwinden von Wärme beim Schmelzen und Wiederfreiwerden beim Gefrieren findet bei allen Substanzen statt, die aus dem festen in den flüssigen oder aus dem flüssigen wieder in den festen Zustand übergehen und lässt sich leicht durch den Versuch zeigen. Kühlt man eine warmgesättigte Lösung von Glaubersalz an einem ruhigen Platze sehr langsam ab, so bleibt dieselbe lange flüssig; beim Schütteln wird aber dieselbe plötzlich fest, indem das Salz auskrystallisirt, und erwärmt sich dabei bedeutend, was man schon durch das Gefühl wahrnehmen kann, besser durch ein Thermometer, das in die kalte Lösung taucht, und das im Augenblick des Erstarrens plötzlich steigt. Aehnlich kann man unter gewissen Vorsichtsmaassregeln Wasser unter 0° abkühlen, ohne dass es gefriert, beim Schütteln verwandelt es sich plötzlich durch die ganze Masse in Eis, wobei die Temperatur auf 0° steigt.

Wird Wasser von 0° auf + 4° erwärmt, so findet eine Volumverminderung statt, und dasselbe dehnt sich wieder aus bei Abkühlung auf 4°. Wasser hat also ein Maximum der Dichte bei 0°; d. h. ein bestimmter Raumtheil Wasser wiegt bei 4° mehr als bei irgend einer andern Temperatur. Ueber

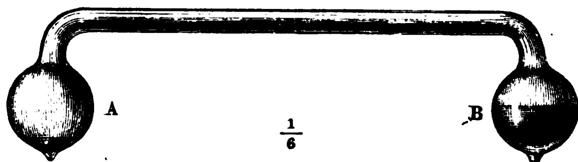
4° dagegen ist die durch Wärme erzeugte Ausdehnung eine normale. Diese merkwürdige Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung, so gering auch dieselbe ist (1 Raumtheil Wasser von 4° wird 1,00012 Raumtheil bei 0°), übt einen höchst bedeutenden Einfluss auf den Haushalt der Natur aus; ohne diese anscheinend unwichtige Eigenschaft des Wassers würde Europa ein arctisches Klima haben und so unbewohnbar sein wie die Melville-Insel. Um dies deutlicher zu machen und zu zeigen, was der Zustand der Dinge wäre, wenn Wasser sich normal ausdehnte, kann man den folgenden Versuch anstellen. In einem Cylinder mit Wasser, dessen Temperatur etwas über 4° ist, bringt man zwei Thermometer, eines am Boden und das andere etwas unter der Oberfläche des Wassers an, und stellt dieselben an einen Platz, dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkte liegt, und beobachtet die beiden Thermometer. Im Anfange zeigt das obere eine höhere Temperatur als das untere, bis sie beide 4° anzeigen, von diesem Augenblicke an bleibt das untere constant auf 4°, das obere aber sinkt allmälig bis zum Gefrierpunkte und eine Eiskruste bildet sich. Ist das angewandte Gefäss nicht zu klein, so wird das untere Thermometer noch auf 4° zeigen, wenn die Oberfläche des Wassers mit einer dicken Schicht von Eis bedeckt ist. Genau dasselbe findet beim Gefrieren der Flüsse und Landseen statt; die Oberfläche derselben wird namentlich durch kalte Winde abgekühlt, und die erkaltete Schicht wird schwerer und sinkt, während wärmeres, leichteres Wasser zur Oberfläche kommt, bis nach und nach die Temperatur der ganzen Wassermasse auf 4° gesunken ist. Von jetzt an wird das Wasser an der Oberfläche bei fernerer Abkühlung leichter und behält seinen Platz; die Eisbildung kann also nur an der Oberfläche vor sich gehen, während wenn die Dichte des Wassers bis 0° fortwährend zunähme, die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt und vollständig in Eis verwandelt würde. Unsere Flüsse und Seen würden bis auf den Boden gefrieren; die Sommerwärme würde nicht hinreichen, diese Eismassen aufzuthauen, und das Klima Europas würde dem der Polarregion ähnlich. Wasser, welches Salze in Lösung hält, gefriert bei einer Temperatur, die unter 0° liegt; und hat es sein Maximum der Dichte bei einer andern Temperatur als 4°, so liegt dieselbe beim Meerwasser unter 0°; aber die grosse Wassermasse des Oceans wird nie bis zum Gefrierpunkte abgekühlt; ebenso frieren die grösseren, tiefen Landseen Europas

nie zu, weil die Temperatur der ganzen Wassermasse niemals unter 4⁰ sinkt.

Bei einer Temperatur über 100⁰ kann Wasser unter dem normalen Druck von 760 Mm. nur in Gasgestalt, als Wasserdampf, existiren. Erhitzt man Wasser, so fängt es an zu kochen, sobald die Temperatur auf 100⁰ gestiegen ist. Das Kochen besteht darin, dass sich Blasen von Wassergas oder Dampf am erhitzten Boden des Gefässes entwickeln; man sieht dies deutlich, wenn man Wasser in einem Glaskolben über einer Gaslampe erhitzt. Wenn Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht, so wird eine bedeutende Menge von Wärme latent; die Temperatur des Dampfes ist genau dieselbe als die des kochenden Wassers, indem die zugeführte Wärme nur dazu dient, die Flüssigkeit in Gas zu verwandeln. Die Wärmemenge, welche im Wasserdampf latent enthalten ist, kann annähernd dadurch bestimmt werden, dass man Wasserdampf in ein Gefäss leitet, welches 1 Kilo Wasser von 0⁰ enthält, und sobald das Wasser die Temperatur von 100⁰ erreicht hat, die Gewichtszunahme ermittelt. Das Ganze wird nun 1,187 Kilo wiegen oder 0,187 Kilo Dampf von 100⁰ haben 1 Kilo Wasser von 0⁰ auf 100⁰ erwärmt. 1 Kilo Dampf wird daher 5,36 Kilo eiskaltes Wasser auf 100⁰ erhitzen oder 536 Kilo um 1⁰. Die latente Wärme des Wasserdampfes ist demnach 536 Wärmeeinheiten.

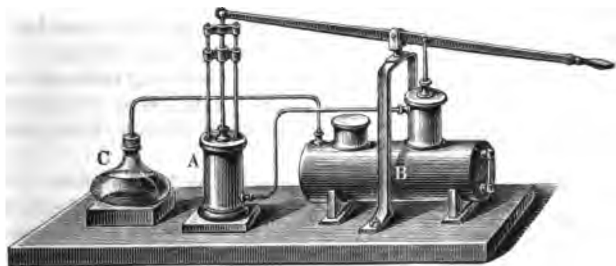
Wenn Wasser ohne äussere Wärmezufuhr sich in Dampf verwandelt, so nimmt der Dampf genau dieselbe Wärmemenge auf wie beim Kochen; aber diese Wärme wird dann dem zurückbleibenden Wasser entzogen; diese abkühlende Wirkung der Verdunstung kann durch geeignete Mittel so weit gesteigert werden, dass das Wasser zum Gefrieren gebracht wird. Eine einfache Vorrichtung der Art ist der sogenannte Kryophor (Fig. 10 a). Dieser Apparat besteht aus zwei Glaskugeln, welche durch eine ziemlich weite Röhre verbunden sind, und von denen die eine (*B*) halb mit Wasser gefüllt ist. Ehe die letzte Oeffnung des Apparates zugeschmolzen wird, treibt man erst durch Kochen alle Luft daraus aus. Taucht man nun die leere Kugel (*A*)

Fig. 10 a.



in eine Kältemischung, so tritt wegen der hier stattfindenden Verdichtung des Dampfes eine so rasche Verdunstung des Wassers ein, dass es in *B* in kurzer Zeit gefriert. Carré hat einen sehr sinnreichen und einfachen Apparat erfunden, um grössere Mengen von Wasser durch seine eigene Verdunstung zum Gefrieren zu bringen (Fig. 10 b); derselbe besteht aus einer kräftigen Luftpumpe (*A*) und dem Bleigefäss (*B*), das concentrirte Schwefelsäure enthält, ein Körper, der mit grosser Begierde Wasser anzieht. Indem man nun die Flasche *C*, die Wasser enthält, auspumpt, wird der entweichende Dampf von der Säure aufgenommen, das Wasser kommt in lebhaftes Verdunsten und erstarrt bald zu einer Eismasse.

Fig. 10 b.




Nicht bloss Wasser, sondern sogar auch Eis verwandeln sich, der Luft ausgesetzt, langsam in Wasserdampf; sie verdunsten, und der so gebildete Dampf übt wie ein jedes Gas einen gewissen Druck aus; man bezeichnet denselben mit Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes. Um diese Spannkraft zu messen, bringt man einige Tropfen Wasser über die Quecksilbersäule in einem Barometer; dieselbe wird dadurch zum Sinken gebracht und der Unterschied der Quecksilberhöhen in einem so hergerichteten und dem gewöhnlichen Barometer giebt die Tension bei der betreffenden Temperatur. Je höher die Temperatur, je grösser wird die Tension; bei 100° ist dieselbe gleich 760 Mm.; das Quecksilber in der Röhre ist auf gleichem Niveau mit dem in dem weitern Gefässe des Barometers. Der Siedepunkt des Wassers ist folglich die Temperatur, bei der die Tension des Dampfes gleich dem Luftdrucke ist. Je weiter wir uns vom Meeresspiegel erheben, je kleiner also der Druck der Luft wird, um so tiefer liegt der Siedepunkt. In der Hochebene von Quito, die 2914 M. über dem Meeresspiegel liegt und wo der mittlere Barometerstand 523 Mm. beträgt, kocht das Wasser

bei 90,1°, d. h. die Spannkraft des Wasserdampfes bei 90,1° ist gleich der Höhe einer Quecksilbersäule von 523 Mm.; das Thermometer kann also dazu dienen, Berghöhen zu messen, und man hat ein Instrument construirt, vermittelst dessen man den Siedepunkt des Wassers leicht bestimmen kann, um solche Messungen auszuführen. Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke zeigt sich, wenn man Wasser in einem Glaskolben, dessen Hals mit einem Hahn versehen ist, zum Kochen erhitzt, und wenn der Dampf alle Luft verdrängt hat, den Hahn schliesst und das Gefäss vom Feuer entfernt; das Kochen hört auf, aber fängt wieder stürmisch an, wenn man den Kolben in kaltes Wasser taucht; der Wasserdampf, der das Gefäss erfüllt, wird durch die Abkühlung zu Wasser verdichtet und der Druck dadurch vermindert; die Spannkraft des Dampfes ist aber bei der höhern Temperatur des Wassers grösser als der Druck.

Alle Körper, die ohne Zersetzung kochen, verhalten sich ähnlich; aber da die Tension ihrer Dämpfe eine verschiedene ist, so sind auch die Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten sehr verschieden.

Wenn Dampf für sich erhitzt wird, so folgt er dem Gesetz der Ausdehnung wie alle anderen Gase; aber in Gegenwart von Wasser und wenn die Erhitzung in einem verschlossenen Gefässe stattfindet, vergrössert sich die Spannkraft in einem viel stärkern Verhältniss, als die Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die Werthe für die Spannkraft des Dampfes bei verschiedenen mit dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen.

Tension des Wasserdampfes.

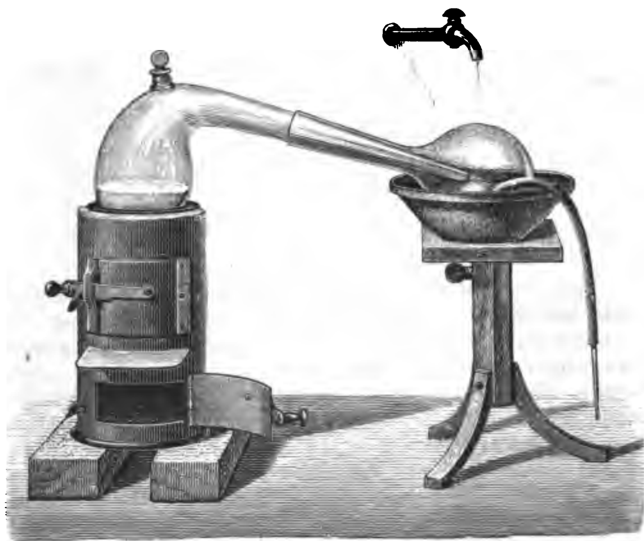
| Temperatur. | Tension. | Temperatur. | Tension in Atmosphären. 1 Atm. = 760 Mm. Quecksilberhöhe. |
|---|---|---|---|
| — 20° | 0,927 | 100° | 1 |
| — 10 | 2,093 | 111,7 | 1,5 |
| 0 | 4,600 | 120,6 | 2 |
| + 5 | 6,534 | 127,8 | 2,5 |
| 10 | 9,165 | 133,9 | 3 |
| 15 | 12,699 | 144,0 | 4 |
| 20 | 17,391 | 159,2 | 6 |
| 30 | 31,548 | 170,8 | 8 |
| 40 | 54,906 | 180,3 | 10 |
| 50 | 91,982 | 213,0 | 20 |
| 60 | 148,791 | — | — |
| 70 | 233,093 | — | — |
| 80 | 354,280 | — | — |
| 90 | 525,450 | — | — |
| 100 | 760,000 | — | — |

Bei der Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit muss man immer den Barometerstand beobachten, und wenn derselbe von 760 Mm. abweicht, berechnen, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit unter dem Normaldruck sieden würde. Ebenso ist die Höhe des Barometers zu berücksichtigen, wenn man ein Thermometer graduirt; dasselbe geschieht bekanntlich in der Weise, dass man durch Eintauchen in schmelzendes Eis den 0-Punkt der Scala feststellt. Das Instrument wird sodann in kochendes Wasser gebracht; kocht dasselbe unter dem Normaldruck, so zeigt das Quecksilber 100° an; ist aber die Barometerhöhe kleiner oder grösser, so kocht das Wasser bei einer niedern oder höhern Temperatur, und man muss dann eine Correction anbringen, um das Thermometer richtig

zu theilen. Beim Messen von Gasen ist ebenfalls genau Rücksicht darauf zu nehmen, ob dieselben trocken oder feucht sind, und im letzteren Falle die der Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes vom Drucke, unter dem das Gas sich befindet, abzuziehen.

Wasser und Eis erscheinen in kleineren Mengen farblos; in grösseren Massen jedoch zeigen dieselben eine blaue Farbe, wie die Alpenseen und Gletscher sehr schön zeigen. Die blaue Farbe des Wassers wird häufig verdeckt durch anders gefärbte Körper, welche darin aufgelöst oder aufgeschwemmt enthalten sind. Flusswasser und Quellwasser enthalten immer mehr oder weniger feste Substanzen in Lösung, welche sie aus dem Boden aufnehmen; da diese festen Körper nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen sind, so erhält man reines Wasser durch Destillation, d. h. man verwandelt dasselbe durch Kochen in einer Retorte in Dampf und verdichtet denselben in einer kalt gehaltenen Vorlage. Den Apparat, welchen der Chemiker benutzt, um im Laboratorium

Fig. 11.



Destillationen im Kleinen auszuführen, zeigt Fig. 11. Um feste Körper, welche in Wasser aufgeschwemmt enthalten sind, zu

entfernen, filtrirt man dasselbe durch Fliesspapier, Sand etc. Das reinste Wasser, welches in der Natur vorkommt, ist das Regenwasser; aber auch der Regen, namentlich derjenige, welcher zuerst fällt, enthält Verunreinigungen, welche aus dem Staube u. s. w. in der Luft stammen; sobald derselbe die Oberfläche der Erde berührt, nimmt er je nach der Natur des Bodens mehr oder weniger lösliche Bestandtheile auf. Alles auf unserem Planeten enthaltene süsse Wasser stammt aus dem Meere; das Wasser desselben verdunstet, und der wieder verdichtete Wasserdampf fällt in Form von Regen und Schnee nieder; durch die Flüsse wird es wieder dem Meere zugeführt, und dasselbe speist durch einen grossartigen Destillationsprocess wieder deren Quellen.

Eine sehr bedeutende Anzahl von chemischen Verbindungen sind in Wasser löslich, und als Lösungsmittel wird dasselbe daher vom Chemiker täglich angewendet. Durch Eindampfen dieser Lösungen scheiden sich viele der aufgelösten Körper in Krystallen aus; häufig sind Körper in heissem Wasser löslicher als in kaltem, und der Chemiker bedient sich dieser Eigenschaft, um Substanzen schön krystallisirt zu erhalten, indem er deren heiss gesättigte Lösungen langsam erkalten lässt. Viele dieser Krystalle enthalten Wasser chemisch gebunden; dieses Krystallwasser entweicht beim Erhitzen, und der Krystall zerfällt zu Pulver.

Die meisten Gase sind ebenfalls löslich in Wasser; die Mengen, die dasselbe aufnimmt, sind sehr verschieden je nach der Natur des Gases und hängen ausserdem von der Temperatur und dem Drucke ab. Alles Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, löst etwas davon auf, und der Athmungsprocess der Fische besteht darin, dass sie den im Wasser aufgelösten Sauerstoff durch ihre Kiemen aufnehmen.

Wasserstoffdioxid (Wasserstoffsuperoxid), $H_2O_2$. Wasser lässt sich noch mit einem zweiten Verbindungsgewichte Sauerstoff zur Verbindung $H_2O_2$ vereinigen. Leitet man Kohlendioxid (Kohlensäure) in Wasser, in welchem Baryumdioxid suspendirt ist, so bilden sich Baryumcarbonat, welches in Wasser unlöslich ist, und Wasserstoffdioxid:



$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Baryumdioxid in verdünnte, kalt gehaltene Salzsäure (Wasserstoffchlorid) einträgt,



$$BaCl_2 = \begin{array}{r|l} Cl & H \\ Cl & H \\ Ba & O_2 \end{array} = H_2O_2,$$

wobei sich Baryumchlorid und Wasserstoffdioxid bilden. Die so erhaltene wässerige Lösung des Wasserstoffdioxid kann man durch vorsichtiges Verdampfen des Wassers (unter der Glocke der Luftpumpe) concentriren, aber nicht vollständig vom Wasser befreien, und erhält so eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche sich schon bei 20° langsam in Sauerstoff und Wasser zersetzt; bei stärkerem Erhitzen entweicht der Sauerstoff unter stürmischem Aufbrausen; die wässerige Lösung ist um so beständiger, je verdünnter sie ist. Da diese Verbindung so leicht Sauerstoff abgiebt, so wirkt sie stark oxidirend, zerstört die Haut und bleicht organische Farbstoffe. Eine sehr merkwürdige Zersetzung findet statt, wenn Wasserstoffdioxid mit Ozon zusammengebracht wird; es bildet sich nämlich Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff. Silberoxid wird von dieser Verbindung zu metallischem Silber reducirt unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Sauerstoff. Die Erklärung für diese eigenthümlichen Reactionen wird später gegeben werden.

---

## Stickstoff oder Nitrogen.

Atomgewicht 14 = N. Dichte = 14.

Farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, welches das specifische Gewicht 0,972 hat und bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Stickstoff ist im freien Zustande in der Luft enthalten, von der er beinahe $^4/_5$ dem Raume nach bildet. In Verbindung findet sich Stickstoff in Thier- und Pflanzenstoffen und in Mineralien, wie Salpeter (Nitrum), woher das Gas den Namen Nitrogen oder Salpetererzeuger erhalten hat. Um reinen Stickstoff darzustellen, entzieht man der Luft den Sauerstoff; z. B. man verbrennt Phosphor unter einer mit Luft gefüllten Glasglocke, welche mit Wasser abgesperrt ist; die Luft erfüllt sich mit weissen Dämpfen von Phosphorpentoxid, welche sich bald in Wasser lösen; das Wasser steigt dabei in der Glocke und nimmt von dem ursprünglich mit Luft gefüllten Raume $^1/_5$ ein, welches aus Sauerstoff bestand. Leitet man Luft über metallisches Kupfer, welches

man in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzt hat, so bildet sich Kupferoxid und reiner Stickstoff. Man kann Stickstoff ferner durch Zersetzung einiger seiner Verbindungen erhalten; so zerfällt Ammonium-Nitrit, $NH_4NO_2$, beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff:



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Der freie Stickstoff verbindet sich nur schwierig mit anderen Elementen; derselbe ist nicht brennbar, und eine brennende Kerze erlischt darin; für sich eingeathmet wirkt er erstickend, nicht weil er giftig ist, sondern einfach durch Ausschluss des Sauerstoffs; Lavoisier nannte ihn deshalb Azote (von *α privativum*, und *ζωτικός*, das Leben erhaltend), was im Deutschen mit Stickstoff wiedergegeben wurde. Das träge Verhalten des freien Stickstoffs in chemischer Beziehung findet sich in den meisten seiner Verbindungen nicht wieder; dieselben zeichnen sich im Gegentheil durch sehr hervortretende Eigenschaften aus.

## Die Atmosphäre.

Die Atmosphäre, eine Schicht von gasförmigen Körpern, welche unsere Erdkugel umgiebt, bildet das Luftmeer, auf dessen Boden wir leben. Ihr Dasein giebt sich unseren Sinnen hauptsächlich durch das Gefühl kund; durch den Widerstand, welchen sie uns entgegensetzt, wenn wir uns rasch bewegen, oder wenn dieselbe in Bewegung uns als Wind fühlbar wird. Der Druck, welchen dieselbe auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch das Barometer gemessen, und derselbe ist an dem Meeresspiegel im Durchschnitt gleich einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Quecksilber ist 13,596 Gramme, folglich ist der Druck der Luft auf 1 Quadratcentimeter $= 13{,}596 \times 76 = 1033{,}3$ Gramme oder 1,0333 Kilogramme; der menschliche Körper hat demnach von der Atmosphäre einen Druck von vielen Centnern auszuhalten; da derselbe aber gleich stark in jeder Richtung wirkt, so wird derselbe nicht fühlbar; er kann aber wahrgenommen werden, wenn man die Hand auf die Oeffnung der Luftpumpe hält und die Luft darunter wegpumpt. Die Luft ist elastisch und hat Gewicht; hieraus folgt, dass die tieferen Luftschichten dichter sein müssen als die höheren; je höher man sich von der Erdoberfläche entfernt, um so verdünnter wird die Luft, und um so geringer der Druck, und in einer Höhe von 10 Meilen muss dieselbe

so sehr verdünnt sein, dass man hier die Grenze der Atmosphäre annehmen kann. Wäre die Luft von durchaus gleicher Dichte, so würde die Höhe der Atmosphäre gegen 8000 Meter betragen. 1 Liter trockne Luft wiegt bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 1,2932 Gramme.

Die atmosphärische Luft besteht der Hauptsache nach aus Stickstoff und Sauerstoff, und obgleich dieselben immer in demselben Verhältnisse vorhanden sind, lässt sich doch leicht nachweisen, dass dieselben nur ein Gemenge bilden und nicht in chemischer Verbindung sind. Mischt man nämlich künstlich dargestellten Sauerstoff und Stickstoff im Verhältniss, wie dieselben in der Luft enthalten sind, so findet weder Volumveränderung noch Temperaturerhöhung statt (Vorgänge, welche stets bei der chemischen Verbindung von Gasen eintreten), und das Gemenge verhält sich in jeder Beziehung wie atmosphärische Luft; ferner weicht das Gewichtsverhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff ab von dem ihrer Verbindungsgewichte sowohl als auch einfachen Multiplen derselben, und obgleich die Zusammensetzung der Luft fast überall constant ist, so kommen doch nicht selten Fälle vor, wo das Verhältniss abweichend von dem gewöhnlichen ist. Der überzeugendste Beweis indessen ist das Verhalten der Luft gegen Wasser; dasselbe löst in Berührung mit Luft eine kleine Menge derselben auf, namentlich wenn man Luft und Wasser in einer Flasche zusammen schüttelt; die aufgelöste Luft lässt sich durch Kochen des Wassers wieder austreiben; sammelt man dieselbe auf und bestimmt die Mengen von Sauerstoff und Stickstoff, welche darin enthalten sind, so findet man, dass dieselbe auf 1 Raumtheil Sauerstoff 1,87 Raumtheile Stickstoff enthält, während in der atmosphärischen Luft auf 1 Raumtheil Sauerstoff 4 Raumtheile Stickstoff enthalten sind. Wäre dieselbe eine chemische Verbindung, so würde die im Wasser gelöste Luft gleiche Zusammensetzung mit der gewöhnlichen haben, statt dessen hat das Wasser im Verhältniss mehr Sauerstoff als Stickstoff aufgenommen, indem das erstere Gas löslicher in Wasser ist als das letztere.

Lässt man Luft durch eine dünne Haut von Kautschuk in ein luftleeres Gefäss eintreten, so dringt der Sauerstoff schneller durch als der Stickstoff, und man erhält ein Gemisch, welches aus ungefähr 2 Theilen Sauerstoff und 3 Theilen Stickstoff besteht und die Eigenschaft hat, einen glühenden Span wieder zu entzünden. Dieser Vorgang ist keine Diffusionserscheinung; denn sonst würde der leichtere Stickstoff schneller durchgehen

als der schwerere Sauerstoff, sondern beruht darauf, dass Kautschuk die Eigenschaft hat, Gase zu verdichten, welche dann seine Masse durchdringen und dann wieder in den leeren Raum abdunsten; Sauerstoff wird aber in grösserer Menge davon verdichtet, als Stickstoff.

Man hat verschiedene Methoden, um die Menge von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft zu bestimmen; die genaueste beruht auf Anwendung des Eudiometers *), mit Hülfe dessen man das Raumverhältniss der zwei Gase ermittelt. Der hierzu angewandte Apparat hat dieselbe Einrichtung, wie der, welcher zur eudiometrischen Synthese des Wassers benutzt wird (Fig. 12). In das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer bringt man so viel Luft, dass dieselbe ungefähr $^1/_6$ seines Rauminhaltes einnimmt, und liest an der an dem Instrumente befindlichen Millimeterscala genau die Höhe der Quecksilbersäule über dem Quecksilberspiegel der Wanne ab. Nachdem man den Barometerstand

Fig. 12.




und die Temperatur aufgezeichnet hat, leitet man so viel reinen Wasserstoff in die Röhre, dass derselbe mehr als hinreicht sich mit dem vorhandenen Sauerstoff zu verbinden, und bestimmt ebenfalls genau das Volum desselben sowie Luftdruck und Temperatur. Das Gemisch wird dann vermittelst des elektrischen Funkens entzündet unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaass-

*) Von εὐδία, heiteres Wetter, und Μέτρον, Maass, da man früher fälschlicher Weise glaubte, die Menge des Sauerstoffs sei veränderlich mit der Witterung.

regeln, welche man bei der Synthese des Wassers angegeben findet. Nach der Explosion bestimmt man wieder das Volum wie zuvor; dasselbe ist jetzt kleiner, weil aller vorhandene Sauerstoff sich mit einem Theil des Wasserstoffs zu Wasser vereinigt hat, und der Unterschied im Volum vor und nach der Explosion ist genau gleich dem der verbundenen Gase. Aus früheren Versuchen wissen wir aber, dass 1 Raumtheil sich mit 2 Raumtheilen Wasserstoff verbindet; der dritte Theil der Volumverminderung ist daher die Menge des in der angewandten Luft enthaltenen Sauerstoffs. Nehmen wir als Beispiel an, wir hätten 100 Raumtheile Luft genommen, dazu 50 Raumtheile Wasserstoff gefügt, und nach der Verbrennung waren 87 Raumtheile zurückgeblieben, so ergiebt sich eine Volumverminderung von 63 Raumtheilen und der dritte Theil davon, 21, ist die Menge des in 100 Raumtheilen von Luft enthaltenen Sauerstoffs.

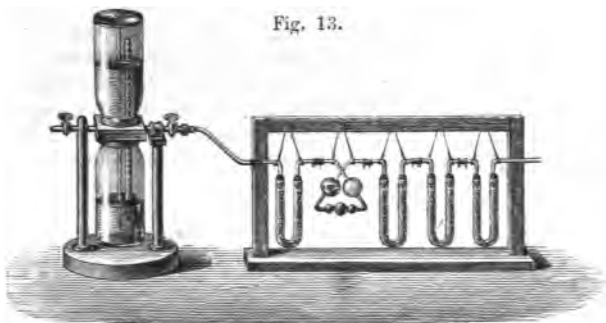
Eine grosse Anzahl von Analysen, welche vermittelst dieser Methode mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurden, hat das Ergebniss geliefert, dass das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff fast unveränderlich ist; die Luft mag unter dem Aequator oder über dem Eismeer aufgesammelt worden sein; dieselbe mag aus dem tiefsten Bergwerke oder von einer Höhe von 20000 Fuss über der Erdoberfläche kommen; dieselbe enthält stets in 100 Theilen 20,9 bis 21 Theile Sauerstoff. Aus dem Raumverhältniss der beiden Gase und ihrem specifischen Gewichte lässt sich leicht auch die Zusammensetzung dem Gewichte nach berechnen; dieselbe ergiebt in 100 Gewichtstheilen Luft 23,16 Gewichtstheile Sauerstoff und 76,84 Gewichtstheile Stickstoff. Man kann aber dasselbe auch durch directe Versuche finden und damit die volumetrische Analyse controliren. Zu diesem Zwecke wird ein grosser mit einem Hahn versehener Glasballon luftleer gemacht und genau gewogen; durch eine Kautschukröhre verbindet man denselben mit einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, und an beiden Enden mit Hähnen verschlossen werden kann. Diese Röhre ist ebenfalls genau gewogen. Das andere Ende der Röhre wird mit einer Reihe von Uförmigen Röhren verbunden, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und Aetzkali enthalten und dazu dienen, Kohlensäure und Wasserdampf aus der Luft zurückzuhalten. Wenn der Apparat soweit hergerichtet ist, wird die Röhre in einem Ofen zum Glühen erhitzt und die Hähne so weit geöffnet, dass ein langsamer Luftstrom in den Apparat eintritt; derselbe geht durch die

Reinigungsröhren, kommt dann mit dem glühenden Kupfer in Berührung, welches sich oxidirt und allen Sauerstoff zurückhält, und der Ballon füllt sich allmälig mit reinem Stickstoff. Sobald dieses geschehen ist, dreht man die Hähne ab, und wägt die einzelnen Theile wieder. Die Gewichtszunahme des Ballons giebt die Menge des Stickstoffs, und die der Röhre das Gewicht des Sauerstoffs. Eine grosse Anzahl von Versuchen, welche auf diese Weise angestellt wurden, ergaben im Mittel in 100 Gewichtstheilen Luft 23 Theile Sauerstoff und 77 Theile Stickstoff.

Ausser diesen zwei Hauptbestandtheilen enthält die Luft noch verschiedene andere Gase, welche, obgleich sie nur in kleiner Menge vorhanden sind, doch eine grosse Rolle im Haushalte der Natur spielen; es sind dies Kohlendioxid (Kohlensäure), Wasserdampf und Ammoniak. Die wichtige Rolle, welche das Kohlendioxid in dem Leben der Pflanzenwelt spielt, wurde schon unter Sauerstoff erwähnt; dasselbe ist die Quelle, aus der die Pflanze den für ihr Gewebe nöthigen Kohlenstoff bezieht. Die Menge des Kohlendioxid in der Atmosphäre erscheint gering verglichen mit Stickstoff und Sauerstoff; 10000 Raumtheile Landluft enthalten im Mittel 4 und Seeluft 3 Raumtheile Kohlendioxid. Berechnet man aber das Gewicht derselben, das in der Gesammtatmosphäre enthalten ist, so ergiebt sich die sehr beträchtliche Zahl von 3000 Billionen Kilogramme. Um den Kohlendioxidgehalt der Luft zu bestimmen, leitet man eine genau gemessene Luftmenge, ungefähr 20 Liter, durch gewogene Röhren, welche Aetzkali enthalten; das Kohlendioxid wird darin vollständig zurückgehalten, und die Gewichtszunahme derselben giebt die in dem verbrauchten Luftvolum enthaltene Menge von Kohlendioxid; die Einrichtung des hierzu angewandten Apparats ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich (Fig. 13 a. f. S.). Zur Linken ist der Aspirator, welcher die Luft durch den Apparat saugt, indem das Wasser aus dem oberen Gefässe in das untere fliesst; beide Gefässe sind von gleichem und genau bestimmtem Rauminhalte. Sowie das untere Gefäss voll ist, dreht man den Apparat um seine Axe und wiederholt dasselbe so lange, bis eine genügende Luftmenge durch den Apparat gegangen ist; die beiden Röhren, welche vom Aspirator am weitesten entfernt sind, werden nicht gewogen, dieselben enthalten Bimssteinstücke, welche mit Schwefelsäure getränkt sind, und dienen dazu, den Wasserdampf der Luft zurückzuhalten, welcher sonst ebenfalls vom Aetzkali aufgenommen werden würde; die dem Aspirator zunächst befindliche Röhre enthält ebenfalls Schwefelsäure, um

den von der trocknen Luft aus der Kalilösung fortgeführten Wasserdampf zu absorbiren. Einfacher und schneller noch ist folgendes Verfahren. Man füllt einen grossen, einige Liter haltenden Glasballon, dessen Rauminhalt genau bekannt ist, vermittelst eines Blasbalges, mit der zu untersuchenden Luft, setzt eine abgemessene Menge von Kalk- oder Barytwasser hinzu und schüttelt, wobei alles Kohlenoxid absorbirt und als unlösliches Calcium- oder Baryumcarbonat abgeschieden wird. Der Gehalt an Kalk oder Baryt in der Lösung wird vor und nach dem Versuche bestimmt; aus dem Unterschied lässt sich leicht das Gewicht des vorhandenen Kohlendioxides und unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur auch dessen Volum berechnen.

Fig. 13.



Der Kohlendioxidgehalt der Luft wechselt sehr, je nach Umständen und Localitäten; während derselbe in freier Luft zwischen 2 bis 5 in 10000 schwankt, kann er in geschlossenen Räumlichkeiten namentlich bei Anwesenheit vieler Menschen und Brennen von Gasflammen auf 30 in 10000 steigen, und der Hauptzweck einer guten Ventilation ist, diese Anhäufung von Kohlendioxid zu vermeiden.

Die atmosphärische Luft enthält immer Wasserdampf; die Menge desselben ist eine sehr wechselnde und hängt von der Temperatur sowohl als von der Richtung des Windes ab; bei feuchtem, warmem Südwest-Winde ist die Luft des westlichen Europas besonders in der Nähe der Küsten oft mit Wasserdampf gesättigt, während in den trocknen Steppen von Centralasien beim Ostwinde die Menge desselben auf ein Minimum reducirt ist. Je höher die Temperatur, desto mehr Wasser kann die Luft in Gasgestalt aufnehmen, und wenn mit Wasserdampf

gesättigte Luft sich abkühlt, so wird derselbe als Nebel oder Wolken verdichtet. Wenn daher an Wasserdampf reiche Luft in höhere, kältere Regionen kommt oder einem kalten Luftstrom begegnet, so wird ein Theil des gasförmigen Wassers verdichtet und fällt, wenn die Temperatur über 0° ist, als Regen, bei niedriger Temperatur aber als krystallinische Schneeflocken nieder. Der Hagel besteht aus gefrorenen Regentropfen, welche beim Niederfallen eine kalte Luftschicht passirten. Die Regenmenge, welche sich auf diese Art bildet, kann eine sehr beträchtliche sein; 1 Cubikmeter bei 25° mit Feuchtigkeit gesättigte Luft enthält 22,5 Gramme Wasser; auf 0° abgekühlt werden davon 17,1 Gramme condensirt und fallen als Regen herab. Gewöhnlich beträgt der in der Luft enthaltene Wasserdampf 50 bis 70 Proc. der Menge, welche zur vollständigen Sättigung erforderlich ist. Ist diese Menge grösser, so erscheint die Luft unangenehm feucht und schwül, wenn kleiner, unangenehm trocken. In der Nähe des Rothen Meeres, wenn der heisse trockne Wüstenwind Samum weht, sinkt der Gehalt manchmal auf $1/_{15}$ der zur Sättigung nöthigen Menge herab.

Die Bildung von Thau beruht darauf, dass die Erde nach Sonnenuntergang sich durch Strahlung abkühlt, wodurch die unteren Luftschichten so weit erkaltet werden, dass ein Theil des in ihnen enthaltenen Wasserdampfes in Tropfen verdichtet wird.

Um die Menge des Wasserdampfes zu bestimmen, bedient man sich eigener Instrumente, welche Hygrometer genannt werden; man kann diese Bestimmung auch mit dem Apparate ausführen, der zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes dient; man hat nur die zwei ersten Röhren, welche dazu dienen, die Feuchtigkeit abzuhalten, vor und nach dem Versuche zu wägen.

Ammoniak, eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, ist nur in sehr geringer Menge in der Luft enthalten (ungefähr 1 Thl. in 1000000 Theilen Luft); aber trotzdem spielt dieser Bestandtheil eine wichtige Rolle in der Ernährung der Pflanzen, indem derselbe ihnen den vorzüglich zur Bildung von Frucht und Samen nöthigen Stickstoff liefert, da der Stickstoff im freien Zustande nicht von denselben als Nahrungsmittel aufgenommen wird. Ausser diesen genannten kommen in der Luft noch andere Bestandtheile vor, welche mehr oder weniger zufällige Beimischungen sind. Unter diesen sind flüchtige organische Zersetzungsstoffe insofern wichtig, als dieselben höchst wahrscheinlich auf den Gesundheitszustand der Orte, wo sie auftreten,

Einfluss haben. Der unangenehme Geruch, den man bemerkt, wenn man aus frischer Luft in Räumlichkeiten kommt, wo viele Menschen versammelt sind, rührt von solchen Materien her, und ohne Zweifel sind es solche Stoffe, welche sumpfige Gegenden so ungesund machen. Unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand sind bis jetzt noch sehr unvollkommen. Landluft enthält häufig kleine Mengen von Ozon; nicht aber die Luft grösserer Städte, da dasselbe so leicht durch Oxidirung organischer Stoffe wieder zerstört wird; über die Bildung desselben wissen wir bis jetzt nichts Bestimmtes; möglicher Weise wird es durch Entladungen der atmosphärischen Elektricität erzeugt.

### Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Man kennt fünf verschiedene Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, nämlich:

| | Stickstoff | Sauerstoff |
|---|---|---|
| 1. Stickstoffmonoxid . . . . . | 28 Gewth. | 16 Gewth. |
| 2. Stickstoffdioxid . . . . . . | 28 „ | 32 „ |
| 3. Stickstofftrioxid . . . . . | 28 „ | 48 „ |
| 4. Stickstofftetroxid . . . . . | 28 „ | 64 „ |
| 5. Stickstoffpentoxid . . . . . | 28 „ | 80 „ |

Wie man sieht, verhalten sich die mit ein und derselben Menge (28 Gewth.) Stickstoff verbundenen Mengen Sauerstoff wie 1. 2. 3. 4. 5. Wir haben hier ein schlagendes Beispiel des zweiten Gesetzes der chemischen Verbindungen vor uns: das Gesetz der multiplen Proportionen. Das erste Gesetz lehrte uns, dass eine jede chemische Verbindung die Elemente, aus denen sie besteht, stets in demselben Gewichtsverhältnisse enthält. Häufig vereinigen sich aber zwei Elemente in mehreren Gewichtsverhältnissen und bilden dann mehrere, unter sich verschiedene Verbindungen; für eine jede ist aber das Gesetz der festen Verhältnisse gültig. Das Gesetz der multiplen Proportionen sagt nun, dass in diesem Falle die mit derselben Menge des einen Stoffes verbundenen Mengen des andern Stoffes unter sich in einfachem Verhältnisse stehen. Die Elemente vereinigen sich in den Verhältnissen ihrer Verbindungsgewichte, oder einfacher Multiplen derselben; als Einheit für diese Verhältnisszahlen hat man das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als das kleinste angenommen.

Auf diese Gesetze hat Dalton, der Entdecker des Gesetzes der multiplen Proportionen, die chemische Atomtheorie ge-

gründet. Er fragte sich, warum verbinden sich die Elemente nur im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben und nicht in jedem beliebigen Verhältnisse, und suchte diese Frage vermittelst der nachfolgenden Hypothese zu erklären, welche jetzt allgemein in der Wissenschaft angenommen und durch spätere Forschungen weiter entwickelt und ausgebildet worden ist*). Schon die alten griechischen Philosophen nahmen an, dass die Materie nicht bis ins Unendliche theilbar sei, sondern aus sehr kleinen Theilchen bestehe, welche keiner weiteren Theilung fähig sind, und welche sie Atome nannten (von *α*, *privativum*, und *τέμνω*, ich schneide); nach **Dalton** sind die Elemente aus solchen Atomen aufgebaut; die Atome desselben Elementes sind gleich gross und gleich schwer, aber die verschiedener Elemente besitzen ein verschiedenes Gewicht, und das Verhältniss zwischen den Gewichten verschiedener Atome wird durch die Verbindungsgewichte der Elemente ausgedrückt. So ist das Gewicht eines Atoms Sauerstoff 16 mal so gross und das eines Atoms Stickstoff 14 mal so gross, als das eines Atoms Wasserstoff. Das Zeichen H bedeutet daher auch 1 Atom Wasserstoff, O 1 Atom Sauerstoff, und das Atomgewicht des Sauerstoffs ist 16, und das des Stickstoffs 14. Durch Nebeneinanderlagerung der Atome einfacher Stoffe entstehen chemische Verbindungen; es kann sich 1 Atom eines Elementes mit 1, 2, 3 u. s. w. eines andern verbinden oder 2 Atome können mit 1, 2, 3 u. s. w. eines andern zusammentreten; da aber das relative Gewicht der Atome durch das Verbindungs- oder Atomgewicht ausgedrückt wird, so können die chemischen Verbindungen nur in Vielfachen desselben erfolgen. So besteht Stickstoffmonoxid aus 1 Atom Sauerstoff verbunden mit 2 Atomen Stickstoff; lagert sich daran ein zweites Atom Sauerstoff, so bildet sich Stickstoffdioxid, und so durch weiteres Zutreten von je einem Atom Sauerstoff werden die Verbindungen Stickstofftrioxid, Stickstofftetroxid und Stickstoffpentoxid erhalten. Das kleinste Theilchen einer chemischen Verbindung besteht

---

*) Man darf hierbei nicht vergessen, dass die Atomtheorie nur eine Hypothese ist, welche möglicher Weise mit der Zeit einer vollkommneren Platz machen muss, wenn weitere Fortschritte der Wissenschaft neue Thatsachen zu Tage gefördert, welche sich derselben nicht anschliessen; dagegen sind aber die Gesetze der constanten und multiplen Proportionen unumstössliche **Naturgesetze**, welche den Grundstein der Wissenschaft bilden.

also aus einer Gruppe von mehreren Atomen, man nennt dasselbe Molecül und nimmt an, dass dasselbe nicht mechanisch theilbar ist, sondern nur durch chemische Vorgänge in einfache Atome zerlegt werden kann. So besteht das Molecül des Wassers aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, und die Summe der Atomgewichte dieser Elemente $2 + 16 = 18$ giebt das Moleculargewicht des Wassers.

Sehr einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn die einfachen Körper sich im gasförmigen Zustande vereinigen, da die Dichte der Elemente identisch mit dem Atomgewichte ist oder, was dasselbe sagt, die Atome im gasförmigen Zustande gleichen Raum erfüllen *). So ist die Dichte des Sauerstoffs gleich dem Atomgewichte 16; die Dichte und das Atomgewicht des Stickstoffs sind beide 14; die Dichte des Chlors ist 35,5; die des Schwefeldampfes 32.

Die Dichte einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist halb so gross als das Moleculargewicht derselben, oder die Molecüle nehmen im gasförmigen Zustande den Raum von 2 Atomen Wasserstoff ein **).

Das Moleculargewicht des Wassers $H_2O = 18$, die Dichte des Wasserdampfes $= \frac{18}{2} = 9$.

Das Moleculargewicht der Salzsäure $HCl = 36{,}5$ die Dichte des Salzsäuregases $= \frac{36{,}5}{2} = 18{,}25$.

Das Moleculargewicht des Ammoniaks $NH_3 = 17$, die Dichte des Ammoniakgases $= \frac{17}{2} = 8{,}5$.

Das Zeichen für Wasser, $H_2O$, drückt also nicht bloss aus, dass es eine Verbindung von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff ist, sondern auch dass 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff verbunden sind und 2 Raumtheile Wasserdampf gebildet haben.

Das Zeichen $NH_3$ zeigt, dass 2 Raumtheile Ammoniak

*) Eine Ausnahme davon bilden Phosphor und Arsenik, deren Dampfdichte das Doppelte des Atomgewichtes ist, und einige flüchtige Metalle, wie Quecksilber und Zink, deren Atome im Gaszustande den zweifachen Raum des Wasserstoffatoms einnehmen und deren Dichte der Hälfte des Atomgewichts gleichkommt.

**) Auch hier giebt es einige Ausnahmen, welche bei den betreffen den Verbindungen erwähnt und erklärt werden sollen.

3 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Stickstoff enthalten, während HCl bedeutet, dass 1 Volum Chlor sich mit 1 Volum Wasserstoff zu 2 Raumtheilen Salzsäuregas vereinigt.

Wir haben oben gesehen, dass 28 Gewichtstheile Stickstoff sich mit 32 Theilen Sauerstoff zu Stickdioxid verbinden; die Dichte dieser Verbindung wurde aber zu 15 gefunden, folglich ist das Moleculargewicht derselben 30, und dieselbe besteht aus 14 Gewichtstheilen Stickstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff oder 1 Volum von beiden Elementen und hat daher die Formel NO.

Von diesen Thatsachen ausgehend, kann man leicht das absolute Gewicht eines bestimmten Volums, z. B. 1 Liter, irgend eines einfachen oder zusammengesetzten Gases berechnen, wenn man sich erinnert, dass 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 0,008936 Gramme wiegt; man hat nur dieses Gewicht mit der Dichte des entsprechenden Gases zu multipliciren. Es wiegt demnach unter denselben Umständen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Liter Sauerstoff | 16 | × 0,08936 | = 1,430 | Gramme |
| 1 Liter Stickstoff | 14 | × 0,08936 | = 1,251 | " |
| 1 Liter Schwefeldampf | 32 | × 0,08936 | = 2,860 | " |
| 1 Liter Wasserdampf | 9 | × 0,08936 | = 0,804 | " |
| 1 Liter Ammoniak | 8,5 | × 0,08936 | = 0,759 | " |

---

Stickstoff wird von Sauerstoff weder bei gewöhnlicher noch bei erhöheter Temperatur oxidirt; lässt man aber kräftige elektrische Funken längere Zeit durch trockne Luft schlagen, so vereinigen sich die zwei Gase und rothe Dämpfe von Stickstofftetroxid treten auf; ist zugleich Wasser vorhanden, so nimmt dasselbe einen sauren Geschmack an, welcher von Salpetersäure herrührt; dieselbe Verbindung bildet sich auch bei Gewittern und ist oft im Regenwasser in geringer Menge enthalten. Da die Salpetersäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bildet, so wollen wir dieselbe zuerst betrachten.

## Salpetersäure, $HNO_3$.

Moleculargewicht 63.

Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe sich in Gegenwart der sogenannten Alkalien wie Kali, Natron oder Kalk langsam oxidiren, so bilden sich Verbindungen, welche man salpetersaure Salze oder Nitrate nennt, und welche sich von der Salpeter-

säure dadurch unterscheiden, dass sie an Stelle des Wasserstoffs derselben ein Metall enthalten. Solche Nitrate finden sich im Quellwasser der oberen Bodenschichten in grösseren Städten, namentlich wenn die Quellen sich in der Nähe von Viehställen oder Senkgruben befinden, und da deren Gegenwart auf in Zersetzung begriffene organische Stoffe hindeutet, so ist solches Wasser nicht als Trinkwasser geeignet, und namentlich ist dessen Gebrauch als Nahrungsmittel bei herrschenden Epidemien, wie Cholera, höchst gefährlich. Hierher gehört auch der sogenannte Mauersalpeter, der sich an kalkhaltigen Mauern von Viehställen häufig findet und hauptsächlich aus Calciumnitrat besteht. Kaliumnitrat oder Kalisalpeter, $KNO_3$, findet sich in warmen Ländern, namentlich Ostindien, in grosser Menge als Mineral und verdankt seine Entstehung der Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen in kalihaltigem Boden. Natriumnitrat, $NaNO_3$, gewöhnlich Chilisalpeter genannt, kommt in ungeheuren Lagern im südlichen Peru vor. Diese Nitrate benutzt man, um Salpetersäure darzustellen, indem man dieselben mit Schwefelsäure, $H_2SO_4$, erhitzt. Hierbei tritt doppelte Zersetzung ein, das Kalium vertauscht seinen Platz mit der Hälfte des in der Schwefelsäure enthaltenen Wasserstoffs, wie die folgende Gleichung zeigt:



$$KNO_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = HNO_3 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO_4,$$

und welche bedeutet, dass Kaliumnitrat mit Schwefelsäure zusammengebracht Salpetersäure und Hydro-Kaliumsulfat geben. Eine andere Weise, solche Zersetzungen mittelst chemischer Formeln auszudrücken, besteht darin, dass man die Verbindungen, welche man zusammenbringt, untereinander schreibt, und dann durch eine Senkrechte den stattfindenden Austausch andeutet:



$$\begin{array}{r|l} SO_4H & H \\ K & NO_3 \end{array}$$

In den Laboratorien stellt man die Salpetersäure dar, indem man gleiche Gewichtstheile von Salpeter und Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte mischt und dieselbe mit einer Gas- oder Weingeistflamme allmälig erhitzt. Die Salpetersäure verflüchtigt sich und wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, während das nichtflüchtige Hydro-Kaliumsulfat (saures schwefelsaures Kali) in der Retorte zurückbleibt (Fig. 14).

Fabrikmässig erhält man diese Verbindung durch Erhitzung der Substanzen in grossen gusseisernen Cylindern; man nimmt

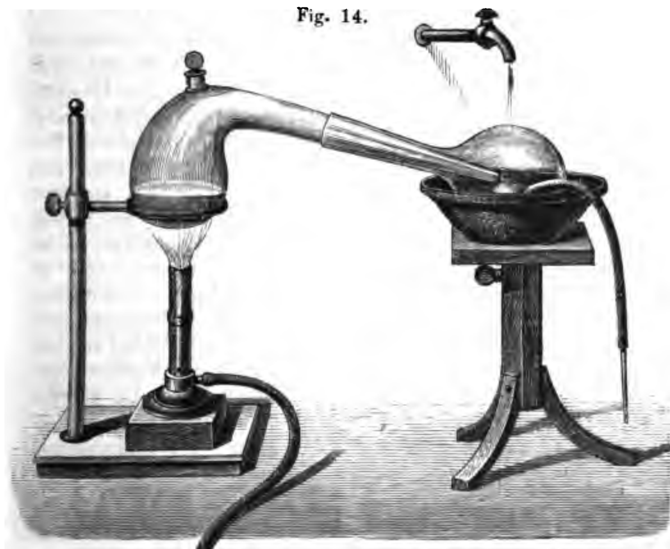
dabei den wohlfeileren Chilisalpeter und nur die Hälfte der durch obige Gleichung gegebenen Menge von Schwefelsäure, indem man die Cylinder stärker als Glasgefässe erhitzen kann und das Hydro-Natriumsulfat bei höherer Temperatur nochmals Wasserstoff austauscht, wobei allerdings ein Theil Salpetersäure zersetzt wird:



$$\begin{array}{r|l} SO_4Na & H \\ Na & NO_3 \end{array}$$

Die überdestillirende Säure wird in Gefässen aus Steingut aufgefangen.

Fig. 14.

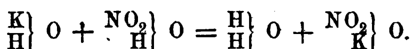


Reine Salpetersäure ist eine farblose rauchende Flüssigkeit, welche bei 18° das specifische Gewicht 1,51 hat. Gewöhnlich ist dieselbe gelb gefärbt, indem sie dem Lichte ausgesetzt sich langsam zersetzt, unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Wasser und Oxiden des Stickstoffs, welche die Säure gelb färben. Schneller geschieht dies beim Kochen und hierauf beruht es, dass die reine Säure keinen constanten Siedepunkt besitzt. Das Kochen fängt bei 86° an, aber der Siedepunkt steigt fortwährend, indem sich eine wasserhaltige Säure bildet, die bei höherer Temperatur kocht. Verdünnt man die

concentrirte Säure mit wenig Wasser und destillirt, so geht zuerst eine stärkere Säure über; der Siedepunkt, welcher anfangs unter 100° liegt, steigt allmälig bis er bei 120,5° constant wird; unterwirft man dagegen eine sehr verdünnte Säure der Destillation, so geht zuerst eine schwächere Säure über, bis der Siedepunkt ebenfalls auf 120,5° stehen bleibt. Bei dieser Temperatur siedet unter dem Normaldrucke eine Säure, welche 68 Proc. $HNO_3$ enthält und das specifische Gewicht 1,414 hat, ohne Veränderung; bei schwachem Drucke dagegen eine schwächere und bei verstärktem Drucke eine stärkere Säure. Salpetersäure enthält 76,1 Proc. Sauerstoff; ein Theil davon wird leicht an oxidirbare Körper abgegeben, und dieselbe ist daher ein kräftiges Oxidationsmittel. Bringt man sie mit Kupfer oder Zinn zusammen, so bilden sich unter Aufbrausen rothe Dämpfe, indem die Metalle sich mit einem Theile des Sauerstoffs verbinden und gasförmige Oxide des Stickstoffs entweichen. Die blaue Farbe der Indigolösung verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure; der Farbstoff wird durch Oxidation zerstört. Man benutzt diese Reaction sowie das Auftreten von rothen Dämpfen bei Zusatz von Kupferspänen, um die Gegenwart dieser Säure nachzuweisen. Das feinste Reagens für Salpetersäure ist der Eisenvitriol (Eisensulfat); um geringe Spuren aufzufinden mischt man die zu prüfende Flüssigkeit mit dem gleichen Raumtheile concentrirter Schwefelsäure, lässt die Mischung erkalten und giesst eine Eisenvitriollösung mit der Vorsicht darauf, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen; bei Gegenwart von Salpetersäure bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring, welcher je nach der Menge der vorhandenen Säure mehr oder weniger intensiv gefärbt ist.

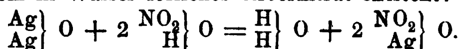
In der Salpetersäure haben wir das erste Beispiel aus der Reihe der wichtigen Verbindungen, welche unter dem Namen Säuren bekannt sind. Die meisten Säuren sind in Wasser löslich; dieselben haben einen sauren Geschmack und die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen. Alle Säuren enthalten Wasserstoff; derselbe ist entweder mit einem Elemente oder einer Gruppe von Elementen verbunden, und in letzterem Falle enthält diese Gruppe fast immer Sauerstoff und bildet eine Oxysäure. Alle Oxysäuren lassen sich auffassen als Wasser, in welchem Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzt ist; so ist die Salpetersäure eine Oxysäure des Stickstoffs und kann betrachtet werden als $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O$.

Wird der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ersetzt, so verschwinden die sauren Eigenschaften, und es entsteht ein *Salz*. Diese Ersetzung des Wasserstoffs kann auf verschiedene Weise stattfinden; wir haben schon oben gesehen, dass wenn Zink auf Schwefelsäure einwirkt, Wasserstoff frei wird; das Zink tritt dabei an dessen Stelle; es entsteht ein Salz, welches Zinksulfat genannt wird. Salze bilden sich ferner durch doppelte Zersetzung, wenn gewisse Hydroxide und Oxide der Metalle mit Säuren zusammenkommen; setzt man z. B. zu der Flüssigkeit, welche man erhält, wenn Kalium auf Wasser einwirkt, und welche wie schon oben erwähnt Aetzkali oder Kaliumhydroxid enthält, Salpetersäure, so verschwindet bei einem gewissen Punkte sowohl der saure Geschmack der Säure, als der ätzende des Aetzkalis; die Lösung ist *neutral* und wirkt weder auf blaues noch auf rothes Lackmuspapier verändernd ein; sie enthält jetzt Kaliumnitrat:



$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Die in Wasser löslichen Hydroxide, welche sich mit Säuren auf diese Weise umsetzen, werden *Alkalien* genannt; ihre Lösungen haben einen eigenthümlichen ätzenden Geschmack und die Eigenschaft, das durch Säuren geröthete Lackmus wieder blau zu färben; sie *reagiren alkalisch*. Den Säuren gegenüber ähnlich, wie diese Hydroxide, verhalten sich viele Metalloxide, welche man *basische Oxide* oder *Basen* nennt; Silberoxid, $Ag_2O$, z. B. löst sich in Salpetersäure auf und neutralisirt dieselbe, indem in Wasser lösliches Silbernitrat entsteht:



$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} O.$$

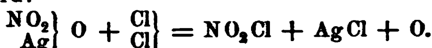
Fast alle salpetersauren Salze oder Nitrate sind in Wasser löslich; viele derselben finden, wie die Säure selbst, im Laboratorium des Chemikers sowohl als in Künsten und Gewerben vielfache Verwendung; die wichtigsten derselben werden bei den betreffenden Metallen näher beschrieben werden.

## Stickstoffpentoxid oder Salpetersäureanhydrid.

$N_2O_5$. — Moleculargewicht 108.

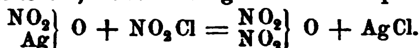
Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ganz reines und trockenes Chlorgas über Silbernitrat leitet. Hierbei bildet sich zuerst, neben Silberchlorid und freiem Sauerstoff, eine sehr

flüchtige Verbindung, welche Nitroxylchlorid, $NO_2Cl$, genannt wird:



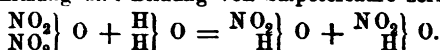
$$\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = NO_2Cl + AgCl + O.$$

Das Nitroxylchlorid wirkt dann auf das überschüssige Silbernitrat weiter ein, unter Bildung von Stickstoffpentoxid:



$$\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} O + NO_2Cl = \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\} O + AgCl.$$

Das Stickstoffpentoxid bildet prismatische, farblose Krystalle, die bei 30° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche bei 45° ins Sieden kommt. Wird der Dampf wenig stärker erhitzt, so zersetzt er sich unter Explosion in Stickstofftetroxid und Sauerstoff. Stickstoffpentoxid ist ein sehr unbeständiger Körper, der sich nicht längere Zeit aufbewahren lässt, sondern nach einiger Zeit von selbst explodirt. Von Wasser wird es unter Erhitzung und Bildung von Salpetersäure zersetzt:



$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Das Stickstoffpentoxid wird gewöhnlich Salpetersäureanhydrid genannt, d. h. Salpetersäure minus Wasser; unter einem Anhydrid versteht man ein Oxid, das sich mit Wasser zu einer Säure umsetzt.

Das oben erwähnte Nitroxylchlorid ist eine gelbliche Flüssigkeit, die schon bei + 5° siedet und die sich auch bildet, wenn man Silbernitrat mit Phosphoroxychlorid, $POCl_3$ (siehe daselbst), zusammenbringt.

## Stickoxidul oder Stickstoffmonoxid, $N_2O$.

Moleculargewicht 44. — Dichte 22.

Bringt man Zink mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure zusammen, so wird derselben ein Theil des Sauerstoffs entzogen unter Bildung von Wasser und Zinknitrat, und es entsteht Stickoxidul. Gewöhnlich aber stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, $NH_4NO_3$, welches dabei in Stickoxidul und Wasser zerfällt:

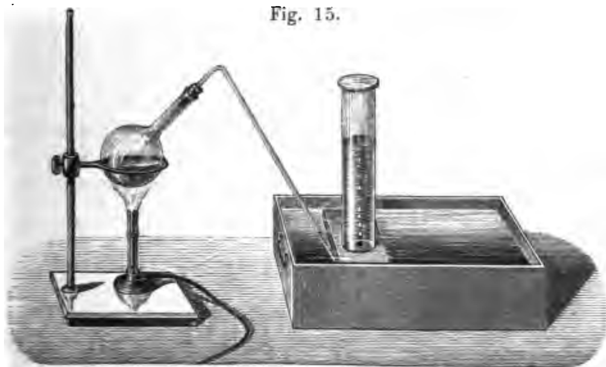


$$N_2O = \begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\Big|\begin{matrix}OO\\H_4\end{matrix} = 2\,H_2O.$$

Man bedient sich dabei eines ähnlichen Apparates wie zur Darstellung von Sauerstoff (Fig. 15).

Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches schwach süsslich schmeckt. Von Wasser wird dasselbe in ziemlicher Menge absorbirt, und zwar mehr von kaltem als von warmem; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0⁰ 1,305 Raumtheile, bei 24⁰ nur 0,608 Raumtheile auf, weshalb man das Gas am besten über warmem Wasser auffängt. Von den vorhergehenden Gasen unterscheidet es sich dadurch, dass es sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, wenn man es bei 0⁰ einem Drucke von 30 Atmosphären unterwirft oder unter dem gewöhnlichen Luftdrucke auf — 88⁰ abkühlt; in anderen Worten, die Tension des Gases ist gleich 1 Atmosphäre bei — 88⁰ und gleich 30 Atmosphären bei 0⁰. Bei — 115⁰ erstarrt die Flüssigkeit zu einer eisähnlichen Masse. Lässt man die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdunsten, so fällt die Temperatur auf — 140⁰, welches die grösste bis jetzt künstlich erzeugte Kälte ist. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,527; 1 Liter wiegt bei Normaldruck und Temperatur 1,972 Gramme.

Fig. 15.

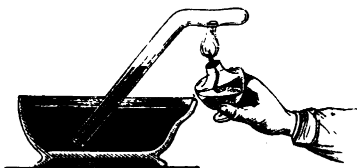


Bringt man einen glimmenden Holzspan in das Gas, so entzündet sich derselbe wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt darin mit grossem Glanze; eine schwach brennende Schwefelflamme aber erlischt in dem Gase, während eine starke Schwefelflamme lebhaft fortbrennt. Es beruht dies darauf, dass das Gas beim Erhitzen in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt und der letztere das Brennen unterhält; eine kleine Schwefelflamme entwickelt nicht Wärme genug, um das Gas zu zerlegen, wohl

aber eine stärkere. Beim Einathmen ruft es einen eigenthümlichen Zustand der Berauschung hervor, weshalb es auch in früherer Zeit den Namen Lustgas erhielt; dabei stellt sich eine vollständige Gefühllosigkeit gegen Schmerz ein. Dieser Zustand dauert nur sehr kurze Zeit an und ist ohne alle üblen Folgen. Man wendet daher dieses Gas, statt des Chloroforms, bei kürzeren chirurgischen Operationen, namentlich beim Ausziehen von Zähnen, an.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung lässt sich leicht durch Analyse feststellen. Zu diesem Zwecke bringt man ein bestimmtes Volum in eine mit Quecksilber abgesperrte, gebogene Röhre (Fig. 16), in deren oberem Theil sich ein Stückchen Kalium befindet; man verschliesst dann das offene Ende der Röhre mit dem Daumen und erhitzt das Kalium mit einer Flamme; dasselbe verbrennt zu Kaliumoxid, und reiner Stickstoff bleibt zurück, welcher nach dem Erkalten genau denselben Raum einnimmt, als das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Stickoxidul enthalten also 2 Raumtheile Stickstoff oder in 44 Gewichtstheilen der Verbindung sind $2 \times 14 = 28$ Gewichtstheile Stickstoff enthalten, und der damit verbundene Sauerstoff wiegt demnach 16 Gewichtstheile; seine Formel ist folglich $N_2O$.

Fig. 16.



## Stickoxid oder Stickstoffdioxid, NO.

Ein farbloses Gas, welches sich durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure auf viele Metalle bildet. Man stellt es gewöhnlich dar, indem man Kupferdrehspäne in einen dem zur Wasserstoffdarstellung ähnlichen Apparat bringt und Salpetersäure durch die Trichterröhre eingiesst, wobei sich Wasser, Kupfernitrat und Stickoxid bilden:



$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu\begin{cases}NO_3\\NO_3\end{cases} + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Die ausgezeichnetste Eigenschaft dieses Gases ist, dass es mit Luft oder Sauerstoff gemischt unter Erwärmen rothbraune Dämpfe bildet, indem es sich mit mehr Sauerstoff verbindet. Es ist bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden;

in Wasser ist es wenig löslich, wird aber von einer Eisenvitriollösung reichlich aufgenommen, welche sich dabei dunkel braun färbt, indem sich eine eigenthümliche Verbindung bildet. Durch brennende Körper wird es unter Freiwerden von Stickstoff zerlegt, erfordert aber dabei eine höhere Temperatur als Stickstoffmonoxid; brennender Schwefel erlischt deshalb darin; hellbrennender Phosphor oder weissglühende Holzkohle aber verbrennen in dem Gase mit starkem Glanze. Die Analyse dieser Verbindung kann auf dieselbe Weise wie die des Stickoxidul ausgeführt werden, wobei 1 Volum $1/2$ Volum Stickstoff giebt; die Dichte des Gases ist 15, folglich das Gewicht des Moleculs, oder von 2 Volumina 30; hiervon ab 1 Volum oder 14 Gewichtstheile Stickstoff bleiben 16 Gewichtstheile Sauerstoff, und die Molecularformel ist daher $NO$; dieselbe ist die Hälfte der oben unter den Stickstoffoxiden aufgeführten; es ist dies in Uebereinstimmung mit dem Gesetze, dass die Molecüle im Gaszustande den Raum von 2 Atomen Wasserstoff erfüllen. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung deuten ebenfalls darauf hin, dass dieselbe eine einfachere Constitution als Stickoxidul besitzt; sie verdichtet sich nicht unter den Bedingungen, wie das letztere es thut. Ebenso die chemischen Eigenschaften, die grössere Beständigkeit beim Erhitzen, sprechen für die einfachere Formel, indem es ein allgemeines Gesetz ist, dass bei analogen Verbindungen die einfacher zusammengesetzten viel schwerer die flüssige oder feste Form annehmen und hartnäckiger der Zersetzung widerstehen, als die von mehr complicirter Zusammensetzung. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,038; 1 Liter wiegt bei Normaldruck und Temperatur 1,343 Gramme.

## Stickstofftrioxid oder Salpetrigsäureanhydrid, $N_2O_3$.

Moleculargewicht 76. — Dichte 38.

Mischt man 4 Raumtheile Stickoxid mit 1 Raumtheil Sauerstoff, so erhält man ein rothbraunes Gas, welches sich bei starker Abkühlung zu einer blauen Flüssigkeit verdichtet. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure auf Arsentrioxid, $As_2O_3$, unter Bildung von Arsensäure:



$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = N_2O_3 + 2H_3AsO_4.$$

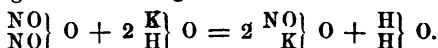
Stickstofftrioxid löst sich in eiskaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche man als eine Lösung von salpetriger

Säure, $HNO_2$, betrachten muss; diese Verbindung ist sehr wenig beständig und zerfällt beim gelinden Erwärmen in Salpetersäure, Stickoxid und Wasser:



$$3\,NO_2H = NO_3H + 2\,NO + H_2O.$$

Die Salze dieser Säure sind dagegen sehr beständig; Kaliumnitrit erhält man durch Erhitzen von Kaliumnitrat, welches dabei 1 Atom Sauerstoff abgiebt, oder wenn Stickstofftrioxid in eine Lösung von Aetzkali geleitet wird:



$$\left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}NO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Stickstofftrioxid steht daher in derselben Beziehung zu den Nitriten, wie das Pentoxid zu den Nitraten.

## Stickstofftetroxid oder Untersalpetersäure, $NO_2$.

Moleculargewicht 46. — Dichte 23.

Die rothen Dämpfe, welche entstehen, wenn Stickstoffdioxid sich mit einem Ueberschuss von Luft mischt, bestehen aus dieser Verbindung. Rein erhält man dieselbe durch Erhitzen von trocknem Bleinitrat, welches dabei in Bleioxid, Sauerstoff und Stickstofftetroxid zerfällt:



$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2\,NO_2 + O.$$

Leitet man die Gase in ein wohl abgekühltes Gefäss, so verdichtet sich die Verbindung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche bei 22° siedet und einen rothbraunen Dampf bildet, dessen Farbe um so dunkler wird, je höher die Temperatur ist; bei starkem Abkühlen wird die flüssige Verbindung fast farblos und erstarrt zu farblosen Krystallen, welche bei — 9° schmelzen. Mit Wasser zusammengebracht zersetzt sich das Stickstofftetroxid, je nach Menge desselben und Temperatur, entweder zu salpetriger Säure und Salpetersäure oder Stickoxid und Salpetersäure; der Dampf nimmt deshalb in feuchter Luft eine saure Reaction an; man hielt daher diese Verbindung früher für eine Säure, und gab ihr den Namen Untersalpetersäure. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,59, woraus sich das Moleculargewicht 46 berechnet.

# Stickstoff und Wasserstoff.

## Ammoniak, $NH_3$.

**Moleculargewicht 17. — Dichte 8,5.**

Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff nur eine Verbindung, das Ammoniak, $NH_3$; dieselbe kann nicht durch directe Verbindung der beiden Elemente erhalten werden, bildet sich aber auf indirectem Wege auf verschiedene Weise. So vereinigt sich Stickstoff unter gewissen Umständen mit den Elementen des Wassers zu Ammoniumnitrit, eine Verbindung von Ammoniak mit salpetriger Säure:



$$N_2 + 2H_2O = NH_3, HNO_2.$$

Dieselbe entsteht in geringer Menge beim raschen Verdampfen von Wasser; wird Phosphor in eine feuchte Luft enthaltende Flasche gebracht, so bildet sich bekanntlich Ozon, dabei treten Nebel auf, die hauptsächlich aus Ammoniumnitrit bestehen.

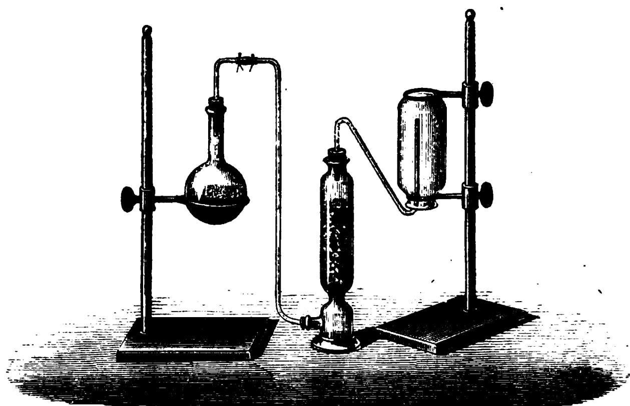
Wird Salpetersäure oder ein lösliches Nitrat in eine Flüssigkeit gebracht, in welcher sich Wasserstoff entwickelt, so verbindet sich ein Theil des freiwerdenden Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser und ein anderer Theil mit dem Stickstoff zu Ammoniak. Ammoniak bildet sich ferner immer, wenn stickstoffhaltige, organische Stoffe in Zersetzung übergehen; entweder langsam durch Fäulniss oder schneller beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen (trockne Destillation). Die unter dem Namen Salmiak bekannte Verbindung des Ammoniaks wurde in früheren Zeiten aus getrocknetem Kameelmiste in der Lybischen Wüste in der Nähe der Ruinen des Tempels des Jupiter Ammon bereitet, und als *Sal ammoniacum* nach Europa gebracht; hiervon ist der Name Ammoniak abgeleitet. Ammoniakverbindungen sind in reichlicher Menge im Guano enthalten; die Hauptquelle ist aber jetzt das bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen erhaltene Ammoniakwasser. Steinkohle enthält gegen 2 Proc. Stickstoff, der beim Erhitzen zum grössten Theile in Form von Ammoniak entweicht, welches sich im wässerigen Destillate löst. Dieses Ammoniakwasser wird mit Salzsäure versetzt und eingedampft, und so der im Handel vorkommende Salmiak, $NH_4Cl$, erhalten. Um

reines Ammoniak darzustellen, erhitzt man zu Pulver gelöschten Aetzkalk (Calciumoxid) mit Salmiak in einem Glaskolben; es bilden sich dabei Wasser, Calciumchlorid und Ammoniak entweicht als Gas:




Ammoniak ist ein farbloses Gas, welches einen eigenthümlichen, starken, stechenden Geruch hat, vermittelst dessen man die kleinsten Mengen desselben entdecken kann; es ist leichter als Luft und hat das specifische Gewicht 0,59; man kann dasselbe daher in einer Flasche mit abwärts gerichtetem Halse durch Verdrängung auffangen (siehe Fig. 17); will man es

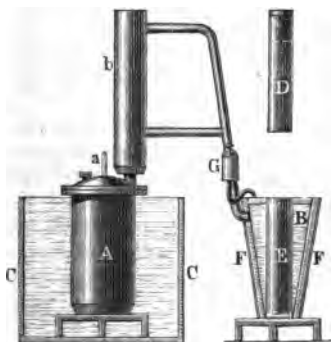
Fig. 17.



ganz frei von Luft haben, so muss es über Quecksilber aufgesammelt werden, da es in Wasser ausserordentlich löslich ist; 1 Gramm Wasser löst bei 0° 0,877 Gramme oder 1149 Cubikcentimeter und bei 20° 0,520 Gramme oder 681,8 CC. unter dem Normaldrucke auf. Füllt man ein Gefäss mit dem trocknen Gase und bringt es mit der Oeffnung unter Wasser, so dringt dasselbe so rasch in das Gefäss ein, als ob dasselbe luftleer wäre. Die wässerige Lösung des Gases ist unter dem Namen S a l m i a k g e i s t bekannt und wird im Grossen durch Einleiten des Gases in kalt gehaltenes Wasser dargestellt. Unter einem

Drucke von 7 Atmosphären verdichtet sich bei mittlerer Temperatur das Ammoniakgas zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 38,5⁰ siedet und bei — 75⁰ zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Das durch Druck verflüssigte Ammoniak hat neuerdings technische Verwendung gefunden, um Eis künstlich darzustellen; diese Anwendung stützt sich auf das Gesetz der latenten Wärme. Verdampft nämlich eine Flüssigkeit rasch ohne Zufuhr von äusserer Wärme, so tritt starke Abkühlung ein, indem die zur Dampfbildung nöthige Wärme aus einem Theile der Flüssigkeit oder deren Umgebung entnommen wird, und diese Temperaturerniedrigung ist um so bedeutender, je niedriger der Siedepunkt der Flüssigkeit ist, und je rascher dieselbe sich in Dampf verwandelt. Die Carré'sche Eismaschine (Fig. 18) besteht aus zwei starken, eisernen Gefässen, welche mit einer

Fig. 18.




gebogenen Röhre verbunden sind. Der Cylinder *A* enthält eine bei 0⁰ gesättigte, wässerige Ammoniaklösung; dieselbe wird allmälig erwärmt und zugleich das Gefäss *B* durch kaltes Wasser gut gekühlt; das Ammoniak wird durch die Wärme aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Inneren über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppeltwandigen *B*. Ist so das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so bringt man den Cylinder *A* in kaltes Wasser, und die zu frierende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder *D* und steckt denselben in den Hohlraum (*E*) des Gefässes *B*. Das Ammoniak verflüchtigt sich wieder sehr rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird und kein Druck

im Inneren des Apparates statthat, und hierdurch erkaltet das Gefäss *B* rasch unter den Gefrierpunkt, und Eisbildung findet statt.

Das Ammoniak verbindet sich direct mit allen Säuren und erzeugt so eine Reihe von Verbindungen, welche man *Ammoniumsalze* nennt, und welche in ihren Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle zeigen; die wässerige Lösung des Ammoniaks hat einen stark ätzenden Geschmack (Aetzammoniak) wie die der Hydroxide dieser Metalle, dieselbe neutralisirt Säuren und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, weshalb es auch früher *flüchtiges Alkali* genannt wurde. Das unter Stickoxydul erwähnte Ammoniumnitrat stellt man dar, indem man Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft:



$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3.$$

Ammoniakgas brennt nicht in der Luft, lässt sich aber in Sauerstoffgas entzünden und verbrennt mit grüngelber Flamme zu Wasser und Stickstoff.

Leitet man Ammoniak durch eine rothglühende Porcellanröhre, die mit Porcellanscherben oder Bimsstein gefüllt ist, so zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff; dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man kräftige elektrische Funken längere Zeit durch das Gas schlagen lässt; 2 Raumtheile Ammoniak liefern dabei 1 Raumtheil Stickstoff und 3 Raumtheile Wasserstoff, woraus sich die Molecularformel $NH_3$ ergiebt.

## 5. Kohlenstoff (*Carbon*).

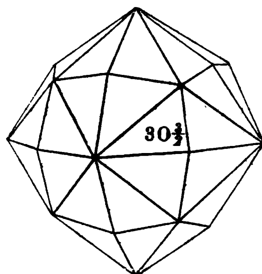
Atomgewicht 12 = C.

Der Kohlenstoff ist ein fester Körper, welcher bei der höchsten Temperatur, die man künstlich hervorbringen kann, weder schmilzt noch sich verflüchtigt; er findet sich im reinen Zustande in der Natur in zwei völlig verschiedenen Formen als Diamant und als Graphit und mit Sauerstoff verbunden als Kohlendioxid (gewöhnlich Kohlensäure genannt). Kohlensaure Salze oder Carbonate bilden häufig ganze Gebirgsformationen, wie Calciumcarbonat, das als Marmor, Kreide, Kalkstein u. s. w. auftritt, und Calcium- und Magnesiumcarbonat, welche zusammen das unter dem Namen Dolomit bekannte Gestein bilden. Kohlenstoff ist ferner der wichtigste und charakteristischste Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers. Es wurde schon früher erwähnt, dass die Pflanzen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und im Lichte wieder Sauerstoff abgeben, und dieses scheint die einzige Quelle zu sein, aus der sie den zu ihrem Aufbau nöthigen Kohlenstoff entnehmen, während die Thiere, welche direct oder indirect aus der Pflanzenwelt ihre Nahrung entnehmen, Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausscheiden. Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der organischen Natur beruht also auf einer Desoxidation oder Reduction, die im Pflanzenkörper unter Einfluss des Sonnenlichtes vor sich geht, und einer Wiederoxidation im thierischen Körper. Wird irgend ein organisches Gebilde unter Luftabschluss einer hohen Temperatur ausgesetzt, so bleibt Kohlenstoff in Form von poröser Kohle zurück.

Wir haben also hier die merkwürdige Erscheinung, dass dasselbe Element in drei verschiedenen Zuständen auftritt, die in ihren äusseren Erscheinungen oder physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Farbe, specifisches Gewicht, die grösste Verschiedenheit zeigen; in chemischer Beziehung verhalten sich aber dieselben ganz identisch, alle drei geben bei Verbrennung in Sauerstoff dieselbe Verbindung, Kohlendioxid (Kohlensäure), und zwar geben 12 Theile Diamant, Graphit oder Kohle genau 44 Theile Kohlendioxid. Eine ähnliche Erscheinung hatten wir schon bei Sauerstoff, der als gewöhnlicher und als activer Sauerstoff oder Ozon auftritt; man bezeichnet diese Erscheinung, welche sich bei mehreren anderen Elementen wiederfindet, mit dem Ausdrucke Allotropie und sagt, der Kohlenstoff existirt in drei allotropischen Zuständen.

Der Diamant kommt in Krystallen vor, welche dem regelmässigen Systeme angehören und deren Formen (Fig. 19) sich vom Octaëder ableiten; er ist im reinen Zustande farblos, häufig aber mehr oder weniger gefärbt und findet sich im angeschwemmten Boden in Ostindien, Borneo und Brasilien. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 3,3 bis 3,5. Der Diamant hat einen starken Glanz, und ist unter allen Körpern derjenige, welcher die grösste Härte und das stärkste Lichtbrechungsvermögen besitzt, Eigenschaften, welche ihn zum werthvollsten aller Edelsteine machen; wegen seiner Härte dient er ferner zum Glasschneiden und Schreiben auf Glas. Ueber die Weise, wie er in der Natur gebildet worden, wissen wir nichts; keinesfalls kann dieses bei einer sehr hohen Temperatur stattgefunden haben, da wenn derselbe, vor Zutritt von Luft geschützt, stark erhitzt wird, er sich in eine coakartige Masse verwandelt.

Fig. 19.




Die zweite Form des Kohlenstoffs, der Graphit, kommt ebenfalls krystallisirt vor und zwar in einer Form, die von der Krystallform des Diamantes ganz verschieden ist und einem andern Krystallsystem angehört. Körper, welche in zwei verschiedenen Krystallsystemen krystallisiren, nennt man dimorph. Die Graphitkrystalle bestehen aus dünnen sechsseitigen grauen Blättchen; gewöhnlich aber findet sich derselbe in derben Massen, hauptsächlich in Passau und in Barrowdale im Norden von England und in grösster Menge in Sibirien und Ceylon. Graphit ist ein dunkelgrauer, metallischer, glänzender Körper, welcher so weich ist, dass er auf Papier abfärbt; sein specifisches Gewicht ist 2,15 bis 2,35. Derselbe enthält häufig erdige Einmengungen; zur Reinigung wird er mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure behandelt, wodurch sich eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche sich beim Erhitzen unter starkem Aufschwellen zersetzt und reinen Graphit als ein leichtes, sehr voluminöses Pulver zurücklässt, aus welchem man durch starkes Pressen feste Platten darstellen kann, welche man zur Fabrikation von Bleistiften verwendet. Graphit wird ferner benutzt, um Eisen glänzend zu machen und vor Rost zu schützen, sowie zum Glätten von Schiesspulver. Graphit bildet sich häufig

bei der Darstellung von Gusseisen, welches im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff auflöst und beim Erkalten in Form von Graphit ausscheidet.

Die dritte allotropische Form des Kohlenstoffs unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass sie nicht krystallisirt sondern amorph ist. Sie bildet sich, wie schon erwähnt, wenn organische Gebilde, vor Luftzutritt geschützt, geglüht werden, wobei flüchtige Kohlenstoffverbindungen entweichen, der grössere Theil des Kohlenstoffs jedoch, gemengt mit den mineralischen oder Aschenbestandtheilen, zurückbleibt.

Im reinsten Zustande findet sich die Kohle im Kien- oder Lampenruss, welche man durch Verbrennen kohlenstoffreicher Substanzen, wie Harze, Terpentinöl u. s. w. erhält. Diese Stoffe brennen mit russender Flamme, indem ein Theil des Kohlenstoffs nicht verbrannt wird, sondern sich aus der Flamme in feinvertheiltem Zustande abscheidet und sich an kalten Körpern als Russ absetzt. Die Holzkohle ist sehr porös und schwimmt auf Wasser, so lange die Poren mit Luft erfüllt sind; als feines Pulver jedoch sinkt sie zu Boden. Auf dieser Porosität der Kohle beruht es, dass sie Gase, Riechstoffe und Farbstoffe absorbirt; 1 Volum frisch geglühte Holzkohle absorbirt 90 Volumina Ammoniakgas und 9 Volumina Sauerstoff. Man benutzt die Holzkohle, um Wasser hindurch zu filtriren, und als Desinficirmittel in Anatomien und Hospitälern. Die von ihr absorbirten organischen Fäulnissgase scheinen nach und nach durch aufgenommenen Sauerstoff in den Poren oxidirt und unschädlich gemacht zu werden. Die Knochenkohle wird in Zuckerraffinerien zur Entfärbung der Zuckerlösungen gebraucht; dieselbe wirkt noch kräftiger als Holzkohle; der Kohlenstoff ist darin sehr fein vertheilt, indem er mit 90 Procent Mineralbestandtheilen (Calciumphosphat) innig gemischt ist.

Die Braun- und Steinkohlen und der Torf sind Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt. Wenn Holzfaser vor Luftzutritt geschützt sich langsam zersetzt, so entweicht hauptsächlich Sauerstoff und Wasserstoff; je länger dieser Process fortschreitet, je reicher werden die organischen Ueberbleibsel an Kohlenstoff; dabei verschwindet die organische Structur mehr und mehr, besonders wenn dieselben durch darüber gelagerte Gesteinsschichten einem starken Drucke ausgesetzt sind. Die nachstehende Tabelle zeigt den allmäligen Uebergang von Holzfaser in die verschiedenen Arten fossiler Brennmaterialien:

| | Zusammensetzung in 100 Thln. nach Abzug von Asche. | | |
|---|---|---|---|
| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff u. Stickstoff |
| 1. Holzfaser . . . . . . . . . | 52,65 | 5,25 | 42,10 |
| 2. Torf aus Irland . . . . . . | 60,02 | 5,88 | 34,10 |
| 3. Braunkohle von Köln . . . | 66,96 | 5,25 | 27,76 |
| 4. Erdige Kohle von Dax . . . | 74,20 | 5,89 | 19,90 |
| 5. Cannelkohle von Wigan . . | 85,81 | 5,85 | 8,34 |
| 6. Hartleykohle von Newcastle . | 88,42 | 5,61 | 5,97 |
| 7. Anthracit von Wales . . . . | 94,05 | 3,38 | 2,57 |

Durch Verkohlen von Steinkohle wird eine dichte Art von Kohle erhalten, welche Coak genannt wird; das specifische Gewicht derselben schwankt zwischen 1,6 bis 2. Coak ist ein sehr werthvolles Brennmaterial, um hohe Hitzegrade zu erzeugen.

## Oxide des Kohlenstoffs.

Kohlenoxid $CO$. — Moleculargewicht 28. — Dichte 14.
Kohlendioxid $CO_2$. — Moleculargewicht 44. — Dichte 22.

### Kohlendioxid (Kohlensäure) $CO_2$.

Wenn Kohlenstoff oder ein kohlenstoffhaltiger Körper bei Ueberschuss von Luft oder Sauerstoff verbrennt, bildet sich immer Kohlendioxid; dasselbe findet sich im freien Zustande in der Luft, und in Wasser gelöst in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen). In vulkanischen Gegenden tritt es in grosser Menge aus der Erde hervor, wie in den alten Kratern der Eifel, in der Hundsgrotte bei Neapel und im Giftthale auf Java.

Um reines Kohlendioxid darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz oder Carbonat mit Salzsäure oder Schwefelsäure in einem Gasentwickelungsapparate; gewöhnlich verwendet man dazu Calciumcarbonat (Kreide oder Marmor); giesst man Salzsäure hinzu, so entweicht Kohlendioxidgas unter Aufbrausen, und es bilden sich Wasser und Calciumchlorid:



$$CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Kohlendioxid ist farbloses Gas, ohne Geruch, aber von schwach säuerlichem, stechendem Geschmack; das specifische Gewicht ist 1,529; es ist also schwerer als Luft, und man kann ein Gefäss damit füllen, wenn man das Gas auf den Boden desselben leitet, und dadurch die leichtere Luft verdrängt. In Wasser ist es ziemlich löslich, in kaltem reichlicher als in warmem; beim Kochen der Lösung entweicht das Gas wieder vollständig. 1 Volum Wasser nimmt bei 0$^0$ 1,797 Volum und bei 20$^0$ 0,901 Volum auf; dieses Verhältniss bleibt unverändert, was auch immer der Druck sein mag, unter welchem das Gas sich befindet; da aber das Gewicht desselben Volums eines Gases in demselben Verhältniss zu- oder abnimmt wie der Druck, so folgt hieraus, dass die Gewichtsmenge von Kohlendioxid, welche bei derselben Temperatur von Wasser absorbirt wird, sich wie der Druck verhält; d. h. löst bei mittlerer Temperatur 1 CC. Wasser 1 CC. Gas oder 1,529 Milligramme bei gewöhnlichem Luftdrucke, so wird derselbe unter dem Drucke von 2 Atmosphären ebenfalls 1 CC. des Gases oder 3,058 Milligramme aufnehmen u. s. w. Dieselben Beziehungen finden bei vielen anderen in Wasser löslichen Gasen statt. Alles Quellwasser enthält Kohlendioxid gelöst und dasselbe ertheilt dem Wasser seinen erfrischenden Geschmack; in grösserer Menge ist das Gas in moussirenden Getränken, wie Sodawasser und Champagner, enthalten, welche damit unter Druck gesättigt sind.

Durch starken Druck oder starke Abkühlung verdichtet sich das Kohlendioxid zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, welche bei — 78$^0$ siedet. Die Tension des Dampfes ist bei 0$^0$ gleich 35,5 und bei 30$^0$ gleich 73,5 Atmosphären; das flüssige Kohlendioxid dehnt sich beim Erwärmen stärker als Gase aus; 100 Raumtheile bei 0$^0$ nehmen 106 Raumtheile bei 10$^0$ ein, während ein Gas sich bei dieser Temperaturerhöhung nur von 100 zu 103,66 ausdehnt; diese Ausnahme von der Regel, dass flüssige Körper einen kleineren Ausdehnungscoefficienten als Gase haben, findet sich auch bei anderen durch Druck zu Flüssigkeiten verdichteten Körpern.

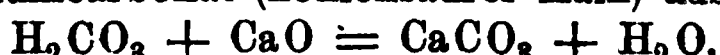
Die Verdichtung dieses Gases kann entweder dadurch bewerkstelligt werden, dass man dasselbe in einem starken, verschlossenen Gefässe entwickelt, wobei es sich durch eigenen Druck verdichtet, ähnlich wie das Ammoniak in Carré's Eismaschine oder dadurch, dass man es mit einer Druckpumpe in einen starken, schmiedeeisernen Cylinder pumpt, welcher durch Eis abgekühlt wird. Sobald die Menge des eingepumpten Gases

36 mal so gross ist, als der innere Hohlraum des Gefässes, so fängt es an sich zu verdichten, und man kann den Cylinder so vollständig mit der Flüssigkeit anfüllen; öffnet man dann den Hahn des Cylinders, so fliesst die Flüssigkeit aus, ein Theil nimmt die Gasform an, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass ein anderer Theil gefriert und sich in Gestalt von weissen Schneeflocken niederschlägt, welche man aufsammeln kann, wenn man die Flüssigkeit in eine dünne durchlöcherte Messingbüchse einströmen lässt. Das feste Kohlendioxid ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verflüchtigt sich nur langsam an der Luft; man kann dasselbe trotz der niederen Temperatur von — 78° in die Hand und selbst in den Mund nehmen; das fortwährend erzeugte Gas bildet eine Schicht, welche verhindert, dass es in innige Berührung mit der Haut kommt; presst man es aber zwischen den Fingern, so entsteht ein brennender Schmerz und es bildet sich eine Brandblase, wie von glühendem Eisen. Mischt man das feste Kohlendioxid mit Aether und lässt dieses Gemisch im luftverdünnten Raume unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampfen, so sinkt die Temperatur auf — 100°; flüssiges Kohlendioxid in einer Glasröhre eingeschlossen erstarrt in dieser Kältemischung zu einer eisähnlichen Masse.

Bringt man eine brennende Kerze in das Gas, so erlischt dieselbe, ebenso brennender Schwefel oder Phosphor; gewisse Metalle aber, wie Kalium oder Magnesium, oxidiren sich, wenn sie darin erhitzt werden, wobei sich feinvertheilte Kohle ausscheidet. Kohlendioxid ist giftig; es wirkt nicht bloss im reinen Zustande erstickend, sondern auch wenn es mit viel Luft gemischt ist. Da es sich bei der geistigen Gährung bildet, so wie auch bei der Fäulniss organischer Stoffe, so sammelt es sich vermöge seiner Schwere in Kellern, wo Flüssigkeiten gähren, und in alten Brunnen an und verursacht häufig Unglücksfälle. Enthält die Luft in Räumlichkeiten, wo viele Menschen versammelt sind, über 0,1 Proc. Kohlendioxid, so ist sie der Gesundheit schädlich; weniger durch die giftige Wirkung des Gases selbst als dadurch, dass beim Lebensprocess andere flüchtige, organische Stoffe ausgeschieden werden, welche einen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit haben; daher die Nothwendigkeit, in Wohnzimmern und öffentlichen Gebäuden für eine gute Ventilation zu sorgen.

Das Kohlendioxid wird gewöhnlich Kohlensäure oder Kohlensäureanhydrid genannt; es steht nämlich in derselben Beziehung zu einer Reihe von Salzen, den Carbonaten, wie Stickstoff-

pentoxid zu den Nitraten. Das Gas im trocknen Zustande hat keine saure Reaction, wohl aber seine wässerige Lösung, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet; die rothe Farbe verwandelt sich wieder in Blau beim Trocknen, indem sich Kohlendioxid wieder verflüchtigt. Man kann diese Flüssigkeit betrachten als eine Lösung der wirklichen Kohlensäure, $H_2CO_3$, welche indessen im isolirten Zustande nicht bekannt ist. Bringt man zu dieser Lösung ein basisches Metalloxid, so entsteht ein Carbonat; fügt man z. B. Kalkwasser (eine Auflösung von Calciumoxid) hinzu, so wird die Flüssigkeit milchig, weil sich in Wasser unlösliches Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk) ausscheidet:

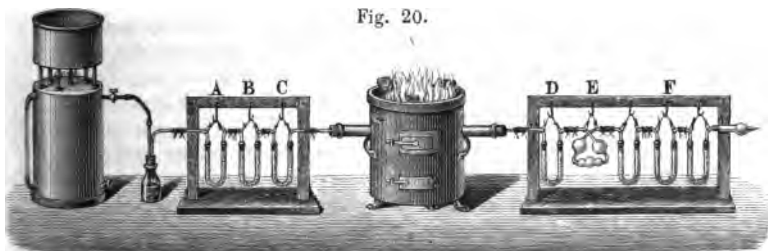


$$H_2CO_3 + CaO = CaCO_3 + H_2O.$$

Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Kohlendioxid nachzuweisen.

Die Zusammensetzung des Kohlendioxids hat man mit grosser Genauigkeit dadurch festgestellt, dass man ein bekanntes Gewicht von reinem Kohlenstoff, Diamant, Graphit oder Lampenruss in einem Strom von reinem Sauerstoff verbrannte und die Gewichtsmenge des gebildeten Kohlendioxides genau bestimmte. Der zu dieser Gewichtssynthese benutzte Apparat ist in Fig. 20 dargestellt.

Fig. 20.




Den Kohlenstoff bringt man in einem Platinschiffchen in die Mitte der Porcellanröhre, welche in einem Ofen zum Glühen erhitzt wird; das eine Ende derselben ist durch die Trockenröhren *A*, *B* und *C* mit einem Gasometer, welcher mit Sauerstoff gefüllt ist, verbunden; das gebildete Kohlendioxid wird in den gewogenen Röhren *D*, *E* und *F* aufgefangen; die beiden ersteren sind mit Aetzkalilösung gefüllt, *F* enthält mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein, um den Wasserdampf zurückzuhalten. Man lässt dann den Sauerstoff langsam durch den Apparat

strömen, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist; der überschüssige Sauerstoff tritt ebenso trocken wieder aus, als er eingetreten ist, und die Gewichtszunahme der Röhren giebt genau das Gewicht des gebildeten Oxides. Diamant wie Graphit enthalten gewöhnlich eine kleine Menge Asche, welche man dadurch bestimmt, dass man nach dem Versuche das Platinschiffchen wieder wägt und sodann das Gewicht der Asche vom Gewichte des Kohlenstoffs abzieht. Eine andere Vorsichtsmaassregel, die zu beobachten ist, besteht darin, dass man den vorderen Theil der Röhre mit porösem Kupferoxid füllt, um jede Spur von Kohlenoxid, welche sich durch unvollständige Verbrennung bilden würde, zu Kohlendioxid zu oxidiren. Das Ergebniss dieser Versuche war, dass 100 Gewthle. Kohlendioxid bestehen aus:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 27,27 |
| Sauerstoff | 72,73 |
| | 100,00. |

Um aus diesen Zahlen die chemische Formel abzuleiten, dividirt man dieselben durch ihre Verbindungsgewichte:

$$\frac{27,27}{12} = 2,2725, \quad \frac{72,73}{16} = 4,5450.$$

Diese Zahlen verhalten sich genau wie 1 zu 2, oder auf 1 Atom Kohlenstoff sind 2 Atome Sauerstoff in der Verbindung enthalten und die einfachste Formel ist $CO_2$. Da aber das Moleculargewicht des Kohlendioxids 44 ist, so müssen in 2 Volumina des Gases 32 Gewichtstheile oder 2 Volumina Sauerstoff enthalten sein, und dieses kann leicht durch den Versuch bestätigt werden, indem man Kohlenstoff in einem genau gemessenen Volum von überschüssigem Sauerstoff verbrennt. Man findet, nachdem die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt ist, dass das Volum dasselbe geblieben ist; Kohlendioxid enthält daher ein ihm gleiches Volum Sauerstoff.

## Kohlenoxid CO.

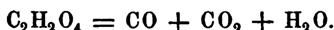
Leitet man Kohlendioxid über glühende Holzkohlen, welche in einer Porcellanröhre enthalten sind, so bildet sich Kohlenoxid (Fig. 21):



$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Man kann diese Verbindung aus mehreren Kohlenstoffverbindungen leicht rein erhalten; erhitzt man Oxalsäure, $C_2H_2O_4$,

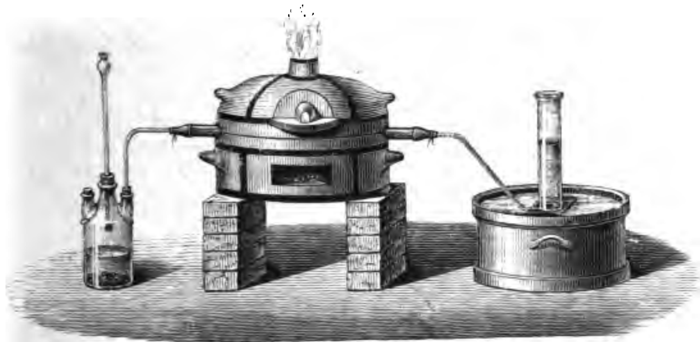
mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Kohlenstoff und Kohlendioxid und Wasser:



$$C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Das Kohlendioxid kann man durch eine Lösung von Kaliumhydroxid absorbiren und erhält so reines Kohlenoxid. Diese

Fig. 21.

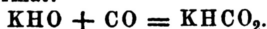


Wirkung der Schwefelsäure beruht darauf, dass dieselbe eine grosse Verwandtschaft zu Wasser hat und dasselbe Körpern nicht bloss entzieht, sondern auch, wenn die Substanzen, mit denen sie in Berührung kommt, die Elemente des Wassers enthalten, dasselbe daraus bildet. Ameisensäure wird ähnlich durch Schwefelsäure in Kohlenoxid und Wasser zerlegt:



$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Kohlenoxid ist ein farbloses, geruchloses, permanentes Gas, welches das specifische Gewicht 0,969 hat, und in Wasser wenig löslich ist. Es ist äusserst giftig und verursacht schon in geringer Menge eingeathmet den Tod. Die Unglücksfälle, welche sich so häufig beim Gebrauch von Kohlenpfannen und durch Schliessen der Ofenklappen ereignen, sind der Wirkung dieses Gases zuzuschreiben. Kohlenoxid ist brennbar und verbrennt mit schön blauer Flamme zu Kohlendioxid. Die blaue Flamme, welche man immer beobachtet, wenn grössere Mengen glühender Kohlen über einander liegen, ist brennendes Kohlenoxid. Wird dasselbe in verschlossenen Gefässen mit Kaliumhydroxid erhitzt, so vereinigt es sich damit und bildet ein ameisensaures Salz, das Kaliumformat:



$$KHO + CO = KHCO_2.$$

Es ist dies die entgegengesetzte Reaction zu der Bildung von Kohlenoxid aus Ameisensäure und zugleich der directe Aufbau einer im thierischen Organismus erzeugten Verbindung aus den Elementen.

Die Zusammensetzung des Kohlenoxids kann leicht durch Verbrennung im Eudiometer festgestellt werden. 2 Raumtheile erfordern 1 Raumtheil Sauerstoff und bilden 2 Raumtheile eines Gases, welches vollständig von Aetzkali absorbirt wird und daher aus Kohlendioxid besteht. Das Volum des Kohlenoxids ist also gleich dem Volum der erzeugten Kohlensäure und erfordert zur Bildung derselben $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. Da aber Kohlendioxid ein ihm gleiches Volum Sauerstoff enthält, so muss 1 Volum Kohlenoxid ein halbes Volum Sauerstoff enthalten. 28 Gewichtstheile oder 2 Volumina bestehen daher aus 16 Gewthln. oder 1 Volum Sauerstoff und 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff.

---

## Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff bildet mit Wasserstoff eine sehr zahlreiche Reihe von Verbindungen, welche theils Gase, theils Flüssigkeiten und theils feste Körper sind; noch grösser ist die Anzahl der Substanzen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und viele enthalten ausserdem noch Stickstoff, so dass die Gesammtzahl der Kohlenstoffverbindungen grösser ist, als die der aller anderen Elemente zusammengenommen; viele derselben sind Erzeugnisse des Thier- und Pflanzenkörpers; dieselben werden später in dem Abschnitt Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie abgehandelt werden, und wir wollen hier nur einige der einfacheren betrachten.

### Sumpfgas oder Methylwasserstoff $CH_4$.

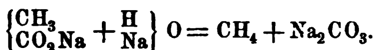
Diese Verbindung findet sich häufig unter dem Namen Grubengas in Steinkohlengruben, wo sie die sogenannten schlagenden Wetter bildet; sie bildet sich bei der langsamen Zer-

setzung von Pflanzenstoffen unter Luftabschluss und steigt aus dem Boden von Sümpfen und stehenden Gewässern auf, weshalb sie gewöhnlich Sumpfgas genannt wird. In mehreren Gegenden der Erde strömt dieses Gas aus dem Boden, z. B. in Baku am caspischen Meere, wo die heiligen Feuer schon seit den ältesten Zeiten brennen. Er lässt sich nicht durch directe Vereinigung seiner Elemente erhalten, entsteht aber, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:



$$8\,Cu + CS_2 + 2\,H_2S = 4\,Cu_2S + CH_4.$$

Reines Sumpfgas erhält man durch Erhitzen von Natriumacetat (essigsaures Natron) mit Natriumhydroxid, wobei Natriumcarbonat entsteht:



$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2Na \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} O = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Das Sumpfgas ist ein farbloses, geruchloses Gas, das mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme brennt. Mit dem doppelten Volum Sauerstoff oder dem 10fachen Luft bildet es ein Gemenge, welches in Berührung mit einer Flamme heftig explodirt (schlagende Wetter). Seine Zusammensetzung kann sehr genau durch eudiometrische Verbrennung festgestellt werden; 1 Raumtheil des Gases erfordert 2 Raumtheile Sauerstoff und bildet 1 Raumtheil Kohlensäure; die eine Hälfte des Sauerstoffs wurde also zur Bildung von Kohlensäure und die andere zur Bildung von Wasser verwandt. 2 Volumina müssen demnach 4 Volumina Wasserstoff oder 4 Gewichtstheile verbunden mit 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff enthalten und die Formel ist demnach $CH_4$.

## Acetylen $C_2H_2$.

Dieses Gas entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, wenn man mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie einen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen erzeugt in einem Gefässe, durch welches man Wasserstoff leitet. Es tritt ferner bei der Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze und der unvollständigen Verbrennung vieler kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Körper auf. Es ist ein farbloses Gas, das mit stark leuchtender und russender Flamme brennt und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzt, welchen man bei russenden Flammen öfter wahrnimmt. Mit

einigen Metallen wie Kupfer und Silber geht es Verbindungen ein; und diese Körper zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich sehr leicht mit Explosion zersetzen; es verbindet sich ebenfalls direct mit Wasserstoff zu der folgenden Verbindung, dem Aethylen,



$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4.$$

### Aethylen oder ölbildendes Gas $C_2H_4$.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und ist ein wichtiger Bestandtheil des Leuchtgases. Erhitzt man 1 Theil Alkohol mit 5 bis 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so werden demselben die Elemente des Wassers entzogen, und man erhält reines Aethylen,



$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, welches einen ätherischen Geruch besitzt und sich bei — 110° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet; es brennt mit hellleuchtender Flamme. Mit 3 Volumen Sauerstoff oder 15 Luft gemengt verbrennt es mit heftiger Explosion. Nimmt man diese Verbrennung im Eudiometer vor, so erhält man 2 Volumina Kohlensäure; 1 Volum Sauerstoff hat sich also mit dem Wasserstoff vereinigt, und das Gas enthält demnach auf die gleiche Menge Wasserstoff doppelt so viel Kohlenstoff als Sumpfgas, und es hat demnach die Formel $C_2H_4$. Den Namen ölbildendes Gas hat es erhalten, weil es sich mit dem gleichen Raumtheil Chlorgas zu einer öligen Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, verbindet.

### Leuchtgas.

Das jetzt so allgemein zur künstlichen Beleuchtung benutzte Gas wird hauptsächlich durch trockne Destillation der Steinkohlen, seltener des Holzes, gewonnen, indem man dieselben in geschlossenen Cylindern von Eisen oder feuerfestem Thon erhitzt, wobei sich eine Anzahl flüchtiger theils gasförmiger, theils flüssiger Verbindungen bilden und ein Rückstand von unreinem Kohlenstoff, Coak genannt, bleibt. Die flüchtigen Substanzen sind Leuchtgas, Gastheer, Wasser und Ammoniak. Der Theer besteht hauptsächlich aus einem Gemenge sehr verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe und findet in der neueren Zeit eine ausgebreitete Anwendung zur Darstellung von Benzol, Anilin,

Brenn- und Schmierölen, Asphalt u. s. w., und das Ammoniak bildet die Hauptquelle der Ammoniaksalze des Handels. Das Leuchtgas ist ebenfalls ein Gemenge verschiedener gasförmiger Körper, von denen die wichtigsten ölbildendes Gas, $C_2H_4$, und zwei demselben sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe, $C_3H_6$ und $C_4H_8$, sind, welche alle mit hellleuchtender Flamme brennen; neben diesen sind eine kleine Menge Acetylen und grössere Mengen von Sumpfgas, Wasserstoff und Kohlenoxid darin enthalten, und im rohen Gas ausserdem noch Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Um diese letzteren Verbindungen, welche die Güte des Gases beeinträchtigen würden, daraus zu entfernen, wird das Leuchtgas durch eine Reihe von Reinigungsapparaten geleitet, ehe dasselbe in die Gasometer tritt. Je nach der Beschaffenheit der Steinkohle oder dem Grad der Erhitzung wechselt die Zusammensetzung des Gases beträchtlich, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| 100 Raumtheile enthalten | Gas aus Cannelkohle | Gas aus gewöhnlicher Steinkohle. |
|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . . . . . . . . . | 25,82 | 47,60 |
| Sumpfgas . . . . . . . . . . . . . | 51,20 | 41,53 |
| Schwere Kohlenwasserstoffe . . . | 13,06 | 3,05 |
| Kohlenoxid . . . . . . . . . . . . | 7,85 | 7,82 |
| Stickstoff, Sauerstoff u. Kohlendioxid | 2,07 | — |
| | 100,00 | 100,00 |
| Leuchtkraft . . . . . . . . . . . . | 34,4 | 13,0 |

Der Werth des Gases für die Beleuchtung oder die Leuchtkraft wird dadurch ermittelt, dass man das Licht der Gasflamme mit dem einer Kerzenflamme vergleicht; so ist im obigen Falle eine Gasflamme, welche 5 Cubikfuss Gas in der Stunde verbraucht, mit der Flamme einer Wallrathkerze verglichen, welche 120 Gran Wallrath in der Stunde verzehrt; man sagt also, das Licht des Cannelgases ist gleich 34,4 Kerzen und das des Steinkohlengases gleich 13 Kerzen.

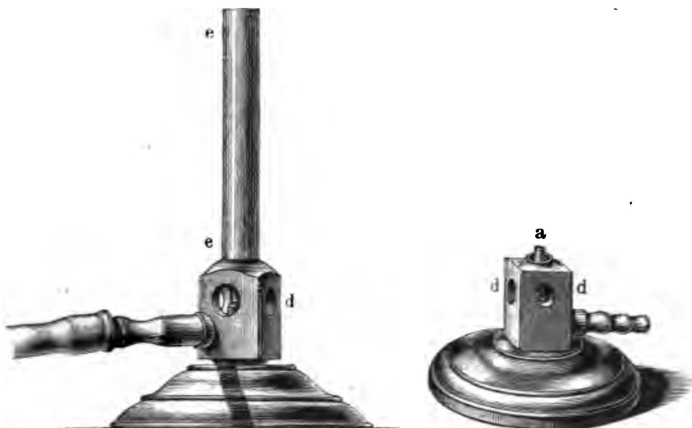
## Structur der Flamme.

Eine Flamme ist ein Gas, welches durch einen darin stattfindenden chemischen Process zum Selbstleuchten erhitzt ist. Brennt Wasserstoff an der Luft, so entsteht die Wasserstoffflamme, indem durch die bei der Vereinigung mit Sauerstoff erzeugte Wärme die Wasserstoff- und Sauerstofftheilchen zum Glühen erhitzt werden; auf dieselbe Weise entsteht eine Sauerstoffflamme, wenn man Sauerstoff aus einer feinen Oeffnung in ein mit Wasserstoff gefülltes Gefäss treten lässt und denselben entzündet. Die Temperatur verschiedener Flammen ist sehr verschieden und hängt nicht vom Leuchtvermögen ab; so ist die Knallgasflamme, in welcher Platin schmilzt und Eisen wie Zunder verbrennt, im Tageslichte kaum sichtbar; das Leuchten einer Flamme kommt daher, dass sie feste Körper enthält, welche darin zur Weissgluth erhitzt werden, wie das durch das Knallgasgebläse erzeugte Kalklicht zeigt. Phosphor brennt mit hellleuchtender Flamme, weil das gebildete Oxid ein fester Körper ist; Schwefel dagegen giebt ein gasförmiges Oxid, und die Schwefelflamme leuchtet daher nicht; bläst man feinvertheilten Russ in eine farblose Wasserstoffflamme, so wird diese leuchtend. Der Unterschied in dem Leuchtvermögen der Flamme des Sumpfgases und der des Aethylens beruht darauf, dass in dem letzteren kohlenstoffreicheren Gase sich ein Theil des Kohlenstoffes bei der Verbrennung in fester Gestalt ausscheidet, während beim Sumpfgase aller Kohlenstoff sogleich zu Kohlensäure verbrannt wird. Das Licht der Gas- oder Kerzenflamme beruht auf dem nämlichen Grunde. An der Kerzenflamme kann man drei Theile unterscheiden: Ein innerer dunkler Kegel, welcher den Docht umgiebt; derselbe besteht aus Leuchtgas, welches durch die Zersetzung des Wachses oder Talges bei der Verbrennung entsteht; derselbe ist von einer leuchtenden Hülle umgeben, wo eine theilweise Verbrennung stattfindet, indem der von aussen in die Flamme eindringende Sauerstoff sich hauptsächlich mit dem Wasserstoff verbindet und ein Theil des Kohlenstoffs im feinvertheilten Zustande ausgeschieden wird, von dessen Gegenwart man sich leicht überzeugen kann, indem man die Flamme mit einem kalten Körper in Berührung bringt, an dem sich der Kohlenstoff dann als Russ absetzt. Der leuchtende Kegel ist wieder von einer dünnen bläulichen Hülle umgeben, in welcher der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist und den Kohlenstoff zu Kohlendioxid verbrennt. Bringt man

eine an beiden Enden offene Glasröhre mit dem einen Ende in die Mitte einer Kerzenflamme, so steigt das unverbrannte Gas darin auf und kann am anderen Ende angezündet werden.

Eine Leuchtgasflamme hat genau dieselbe Structur; leitet man ins Innere derselben so viel Sauerstoff, dass vollständige Verbrennung ohne Ausscheidung von Kohlenstoff stattfindet, so wird dieselbe nicht leuchtend, wie man das in dem Bunsen'schen Gasbrenner, welcher jetzt allgemein in Laboratorien eingeführt ist, sieht (Fig. 22). Das Leuchtgas strömt in demselben durch

Fig. 22.




eine kleine Oeffnung *a* aus und steigt gemischt mit Luft, welche durch die Löcher *d* eintritt, in der Röhre *e* auf und verbrennt an deren oberem Ende mit einer nicht leuchtenden russlosen Flamme. Werden die Luftlöcher verstopft, so erhält man die gewöhnliche leuchtende und russende Flamme. Bläst man mit dem Löthrohre (Fig. 23 a. f. S.), einem Instrumente, welches vielfach bei chemischen Untersuchungen gebraucht wird, um im Kleinen Körper zu glühen, zu schmelzen, zu oxidiren oder zu reduciren, in eine Kerzenflamme oder leuchtende Gasflamme, so erhält man die Löthrohrflamme, an der man zwei Theile unterscheiden kann, einen inneren bläulichen Kegel, wo unvollständige Verbrennung stattfindet, die Reductionsflamme und eine äussere gelbliche Hülle, wo Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, die Oxidationsflamme.

Jedes brennbare Gas oder Gasgemisch erfordert eine bestimmte Temperatur zum Entzünden; eine kleine Flamme kann man durch ein kaltes Metall, z. B. eine Spirale von Kupferdraht,

Fig. 23.

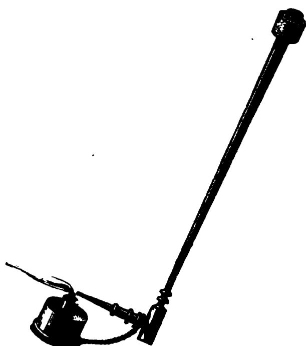
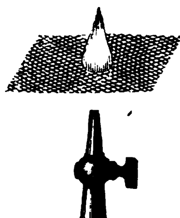


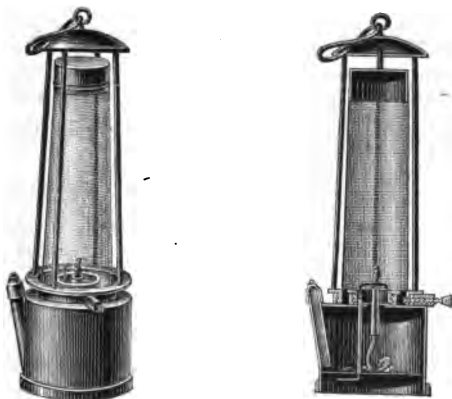
Fig. 24.



so weit abkühlen, dass sie erlischt. Hält man über die Mündung eines Gasbrenners ein Stück Drahtnetz, welches auf den Quadratcentimeter ungefähr 100 Maschen hat, und entzündet das darüber ausströmende Gas, so kann man das Netz mehrere Zolle über die Brenneröffnung entfernen, ohne dass die Flamme zurückschlägt und das unter dem Netze befindliche Gasgemisch entzündet (Fig. 24). Die Metalldrähte leiten die Hitze so schnell ab, dass die Temperatur auf der unteren Seite nicht auf den Entzündungspunkt des Gases steigen kann. Von dieser einfachen Thatsache hat Sir Humphry Davy Gebrauch gemacht in seiner Sicherheitslampe für Steinkohlengruben. Dieselbe besteht aus einer kleinen Oellampe, welche in einem Cylinder von Drahtnetz eingeschlossen ist (Fig. 25). Die Luft, welche die Verbrennung unterhält, hat durch die Löcher des Drahtgeflechtes freien Zutritt, aber die Flamme kann nicht nach aussen durchschlagen, und wenn der Bergmann mit einer solchen Lampe in einem mit schlagendem Wetter erfüllten Raum kommt, können dieselben nicht explodiren, obgleich das explosive Gemisch in den Cylinder eindringt und da kleine Explosionen verursacht. Die Lampe dient also zugleich als Warnungssignal; der Bergmann hat Zeit, die gefährliche Gegend zu verlassen, was um so nöthiger ist, als das Drahtnetz durch die Verbrennung des

Gases im Inneren zum Glühen gebracht werden kann und dann die durchschlagende Flamme das schlagende Wetter entzündet.

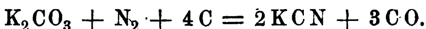
Fig. 25.



## Kohlenstoff und Stickstoff.

### Cyanverbindungen.

Kohlenstoff verbindet sich nicht mit Stickstoff selbst bei Weissgluth; wird aber Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat geleitet, so bildet sich Kaliumcyanid, KCN:



$$K_2CO_3 + N_2 + 4C = 2KCN + 3CO.$$

Diese Verbindung wird fabrikmässig dargestellt, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Haare, Hufe Klauen, Lederabfälle, mit Aetzkali glüht, und dieselbe ist der Ausgangspunkt für eine Reihe wichtiger Verbindungen, von denen die bekanntesten Blausäure, Berlinerblau und Blutlaugensalz sind. Dieselben enthalten alle die Atomgruppe CN, welche darin die Rolle eines Elementes spielt, indem sie sich sowohl durch einfache Körper vertreten lässt, als auch die damit verbundenen Elemente durch andere ersetzt werden können. Man bezeichnet die Gruppe CN mit dem Namen Cyan (von *κυανός*, blau) und giebt ihr das Zeichen Cy. Wir werden später noch viele solcher

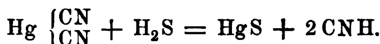
Gruppen, welche man **zusammengesetzte Radicale** nennt, kennen lernen.

Erhitzt man in einer Retorte Kaliumcyanid mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt eine wässerige Lösung von Blausäure, HCN:



$$H_2SO_4 + 2KCN = K_2SO_4 + 2HCN.$$

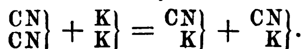
Versetzt man das Destillat mit Quecksilberoxid, so wird der Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt, und man erhält Quecksilbercyanid, $Hg \begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$, welches beim Verdampfen der Lösung in weissen Nadeln auskrystallisirt. Wird über das trockne Salz Schwefelwasserstoff geleitet, so bilden sich Quecksilbersulfid und wasserfreie Blausäure:



$$Hg \begin{cases} CN \\ CN \end{cases} + H_2S = HgS + 2CNH.$$

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche durchdringend nach bitteren Mandeln riecht, bei 26,5° siedet und bei — 15° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Blausäure ist eines der heftigsten Gifte und wirkt nicht bloss in den Magen gebracht giftig, sondern auch der Dampf in geringer Menge eingeathmet ist tödtlich; weshalb bei der Darstellung der wasserfreien Verbindung die grösste Vorsicht nöthig ist.

**Cyangas oder Di-Cyan** $\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$. Quecksilbercyanid zerfällt beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas, oder Di-Cyan, ein der Blausäure ähnlich riechendes farbloses, in Wasser lösliches Gas, das giftige Eigenschaften hat und sich bei 20° unter einem Drucke von 4 und bei 0° unter einem von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet verbrennt es mit schön purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Leitet man das Gas über erhitztes Kalium, so entsteht Kaliumcyanid:



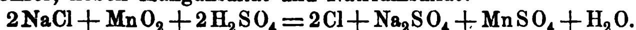
$$\left.\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CN \\ K \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CN \\ K \end{matrix}\right\}.$$

---

## 6. Chlor.

Atomgewicht 35,5. = Cl. — Dichte 35,5.

Das Chlor kommt in der Natur nur in Verbindungen, namentlich mit Metallen vor; die wichtigste derselben ist das Natriumchlorid oder Kochsalz, $NaCl$. Erhitzt man dasselbe mit Mangandioxid und Schwefelsäure, so erhält man freies Chlor, neben Mangansulfat und Natriumsulfat:



$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2Cl + Na_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O.$$

Zur Darstellung bringt man gleiche Gewichtstheile Mangandioxid und Kochsalz zu einem kalten Gemisch von 2 Theilen Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser und erhitzt gelinde, wobei sich ein regelmässiger Strom dieses Gases erzeugt. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt; es ist ein grünlich gelbes Gas (χλωρός, grünlich gelb), welches einen eigenthümlichen erstickenden Geruch besitzt und schon in geringer Menge eingeathmet Husten und Druck auf die Brust, in grösserer Menge Entzündung der Schleimhäute, Blutspeien und den Tod verursacht. Das specifische Gewicht des Gases ist 2,45. Wird es bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 5 Atmosphären ausgesetzt, so verdichtet es sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche man noch nicht zum Gefrieren bringen konnte. In Wasser ist das Gas ziemlich löslich, bei 15° nimmt ein Raumtheil Wasser 2,37 Raumtheile Chlor auf. Um es aufzusammeln leitet man es auf den Boden einer Flasche, aus der es vermöge seines hohen specifischen Gewichts die Luft verdrängt, oder man fängt es über warmem Wasser auf; Quecksilber lässt sich nicht dazu verwenden, da das Chlor sich damit, wie mit allen Metallen, direct verbindet. Bringt man unächtes Blattgold (Kupfer) in Chlorgas, so verbrennt es zu Kupferchlorid; gepulvertes Antimon oder Arsenik hineingestreut verwandeln sich unter einem Funkenregen in die betreffenden Chloride; Phosphor entzündet sich ebenfalls von selbst und verbrennt mit grünlicher Flamme. Chlor hat besonders grosse Neigung sich mit Wasserstoff zu verbinden; mischt man gleiche Raumtheile der beiden Gase, so erhält man das Chlorknallgas, welches in Berührung mit einer Flamme oder dem Sonnenlichte ausgesetzt heftig explodirt, wobei sich Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid bildet. Setzt man Chlorwasser dem Sonnenlichte aus, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, indem sich unter Freiwerden von

Sauerstoff das Chlor mit dem Wasserstoff verbindet. Bringt man eine brennende Kerze in Chlorgas, so erlischt dieselbe nicht, sondern brennt mit trübrother, stark russender Flamme. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff, und Kohlenstoff wird ausgeschieden. Dasselbe findet statt, wenn man mit Terpentinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff) getränktes Papier in eine mit Chlor gefüllte Flasche wirft; dasselbe entzündet sich unter Ausstossung einer dicken Russwolke. Auf dieser Verwandtschaft zu Wasserstoff beruht es, dass Chlor organische Farbstoffe in Gegenwart von Wasser zerstört. Bringt man mit Krapp oder Indigo gefärbte Baumwolle in trocknes Chlorgas, so bleibt die Farbe unverändert, dieselbe verschwindet aber rasch auf Zusatz einiger Tropfen Wasser; das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers und der freiwerdende Sauerstoff wirkt bleichend, indem er den Farbstoff durch Oxidation zerstört. Das Bleichen mit Chlor beruht auf einer Oxidation, und der Unterschied zwischen Chlorbleiche und Rasenbleiche besteht darin, dass im letzten Falle der Sauerstoff der Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichtes langsam auf die Farbstoffe einwirkt, in dem ersten Falle aber der aus dem Wasser entbundene Sauerstoff im Augenblicke des Freiwerdens (im *status nascendi*) viel kräftiger oxidirend wirkt.

Wir haben früher schon Beispiele gehabt, dass Elemente, wenn sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden, ein viel activeres chemisches Verhalten zeigen, als im isolirten, freien Zustande. Freier Wasserstoff reducirt Salpetersäure nicht zu Ammoniak; bringt man aber dieselbe in eine Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, so wird dieselbe desoxidirt unter Bildung von Ammoniak und Wasser. Es beruht dieses darauf, dass das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande nicht aus einem einzelnen Atom, sondern einer Atomgruppe, einem Molecül besteht; das Molecül einer Verbindung besteht aus 2 oder mehreren ungleichartigen Atomen, das eines Elementes aus gleichartigen Atomen. Im Gaszustande nehmen alle Molecüle sowohl von Elementen als Verbindungen gleichen Raum ein; so ist freies Chlor $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$, Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, Sauerstoff $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ ähnlich wie das freie Cyangas $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$ ist; wird ein Element aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt, so verbinden sich die einzelnen Atome häufig unter sich, und das Element tritt im freien Zustande auf; sind aber Körper gegen-

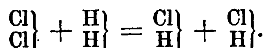
wärtig, auf die es chemisch einwirken kann, so werden dieselben angegriffen, indem die chemische Anziehungskraft des freien Atoms ins Spiel kommt, während bei dem isolirten Elemente die Molecüle erst in Atome zerlegt werden müssen, ehe chemische Einwirkung statthat.

Wie auf organische Farbstoffe wirkt Chlor auch auf organische Riechstoffe und wird deshalb ausser zum Bleichen zur Zerstörung von Fäulnissgasen u. s. w. häufig benutzt.

## Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid.

Moleculargewicht 36,5. — Dichte 18,25.

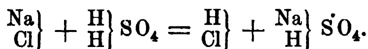
Chlor und Wasserstoff bilden nur diese eine Verbindung; ein Gemisch gleicher Raumtheile der beiden Gase kann im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahrt werden, im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmälig, bei kräftigem Lichte, besonders im Sonnenlichte, unter Explosion vor sich. Das Volum der Gase bleibt dabei unverändert; 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor geben 2 Molecüle Chlorwasserstoff:



$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}.$$

Es findet eine Doppelzersetzung statt; 1 Atom Chlor tauscht seinen Platz mit 1 Atom Wasserstoff, unter dem Einfluss von Licht oder Wärme.

Chlorwasserstoff stellt man am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid dar; das Natrium ersetzt 1 Atom Wasserstoff in der Schwefelsäure und es bildet sich Hydronatriumsulfat:

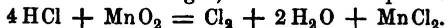


$$\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewicht 1,269; es raucht an feuchter Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf vereinigt, schmeckt stark sauer und röthet blaues Lackmus. In Wasser ist dasselbe sehr löslich; fängt man das Gas über Quecksilber auf und lässt dann wenige Tropfen Wasser darin aufsteigen, so steigt das Quecksilber und füllt die Röhre vollständig an. 1 Raumtheil Wasser löst bei 15° 454 Raumtheile des Gases und bildet eine stark saure Lösung, die unter dem Namen Salzsäure bekannt ist; dieselbe raucht an der Luft und hat das specifische Gewicht 1,21; zum

Kochen erhitzt, entweicht erst Gas, dann destillirt eine starke wässerige Säure; der Siedepunkt steigt dabei bis 110°, wo er constant wird und eine Säure, welche 20,22 Proc. Chlorwasserstoff enthält und ohne Zersetzung übergeht; eine schwächere Säure als diese verliert bei dem Kochen Wasser, bis sie obige Zusammensetzung erlangt hat, und destillirt dann unverändert. Bei vermindertem Drucke wird eine bei einer niederen Temperatur constant siedende Säure erhalten, bei stärkerem Drucke erhält man eine Säure von höherem Siedepunkte, deren Zusammensetzung je nach dem Siedepunkte wechselt, aber für jede bestimmte Temperatur eine bestimmte ist; man kann daher dieselbe nicht als wirkliche chemische Verbindungen von Wasser und Chlorwasserstoff betrachten. Dasselbe Verhalten zeigen viele andere wässerige Säuren.

Als Nebenproduct wird Salzsäure in enormer Menge bei der Sodafabrikation erhalten; in dem Fabrikbezirke von Südlancashire (Umgegend von Manchester) allein werden wöchentlich über 1000 Tonnen (1 Tonne = 1016 Kilo) erzeugt. Kochsalz und Schwefelsäure werden in besonderen Oefen erhitzt, (siehe Seite 165) und zwar nimmt man auf 1 Molecül Schwefelsäure 2 Molecüle Kochsalz, da bei der hohen Temperatur das gebildete Hydronatriumsulfat sich mit Kochsalz zu Salzsäure und Natriumsulfat umsetzt; diese rohe Salzsäure ist sehr unrein und enthält Eisen, Arsenik, Schwefelsäure u. s. w. Bringt man Salzsäure mit Mangandioxid zusammen, so bilden sich Wasser, Manganchlorid und Chlor, und man benutzt diese Zersetzung häufig zur Darstellung von Chlor. Der gasförmige Chlorwasserstoff wirkt in der Kälte nicht auf Mangandioxid, beim Erhitzen aber wird Chlor frei. Der Apparat Fig. 26 ist geeignet, diese Zersetzung zu zeigen. Leitet man das trockne Gas in der Kälte über das in der ersten Kugel enthaltene Mangandioxid, so findet keine Einwirkung statt und das rothe Lackmuspapier in der Flasche verändert sich nicht; erwärmt man aber das Oxid, so bildet sich Wasser, das sich in der zweiten Kugel ansammelt, und die Flasche füllt sich mit Chlorgas, welches das Papier bleicht:

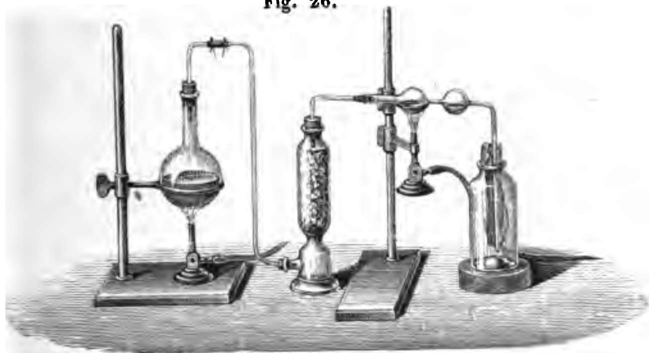


$$4\,HCl + MnO_2 = Cl_2 + 2\,H_2O + MnCl_2.$$

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polenden aus Kohle bestehen, da Metalle angegriffen werden, durch die wässerige Lösung von Chlorwasserstoff, so wird dasselbe in Chlor und Wasserstoff zerlegt, und benutzt man für diesen Versuch den Apparat, welcher zur Wasserzersetzung diente, so findet man, dass gleiche Raumtheile der zwei Gase auftreten.

Füllt man eine Glasröhre im Dunkeln mit dem Gasgemenge und bringt das offene Ende in eine Lösung von Kaliumjodid,

Fig. 26.



so steigt die Flüssigkeit in der Röhre und füllt dieselbe genau zur Hälfte; das Chlor verbindet sich mit dem Kalium zu Kaliumchlorid, das freigewordene Jod bleibt mit brauner Farbe in der Flüssigkeit gelöst und das zurückbleibende Gas besteht aus reinem Wasserstoff. Leitet man das elektrolytische Gasgemenge durch eine starke Glasröhre, welche an beiden Enden zu feinen Spitzen ausgezogen wird, so lange bis alle Luft vollständig daraus verdrängt ist, schmilzt dann die beiden Enden zu, was man mit einiger Vorsicht ausführen kann, und setzt dieselbe dann dem Sonnenlichte oder dem Lichte von brennendem Magnesium aus, so verbinden sich die Gase unter Explosion. Bringt man dann das eine Ende unter Wasser und bricht die Spitze ab, so dringt die Flüssigkeit so heftig ein, als ob die Röhre luftleer wäre, ein Beweis, dass die beiden Gase sich vollständig vereinigt haben.

## Salpetersalzsäure oder Königswasser.

Einige Metalle, wie Gold und Platin, und verschiedene Metallverbindungen, wie einige Sulfide, welche weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen werden, lösen sich leicht in einem Gemisch der beiden Säuren, namentlich beim Erwärmen auf; die Wirkung eines solchen Gemisches, das unter dem Namen Königswasser (weil es Gold, den König der Metalle,

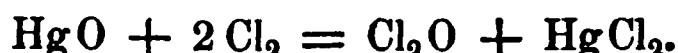
löst) oder Salpetersalzsäure im Laboratorium vielfache Anwendung findet, beruht darauf, dass die Salpetersäure den Wasserstoff der Salzsäure oxidirt und Chlor frei macht, welches sich direct mit den Metallen verbindet und die Sulfide zersetzt. Die Salpetersäure wird dabei zu Stickoxid reducirt, welches sich mit einem Theile des Chlors vereinigt und die Verbindungen $NOCl_2$ und $NOCl$ bildet, welche als ein gelbes Gas entweichen, das durch starke Abkühlung sich zu einer dunkelgelben, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Dieselben Verbindungen entstehen auch, wenn man Stickoxid mit Chlor mischt; ist letzteres im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich die erstere Verbindung, bei Ueberschuss von Stickoxid der zweite Körper, analog der Bildung von Sticktetroxid und Trioxid, durch Vereinigung von Stickoxid und Sauerstoff.

## Oxide und Oxysäuren des Chlors.

### Chlormonoxid oder Unterchlorige-Säureanhydrid: $Cl_2O$.

Moleculargewicht 87.

Chlor geht mit freiem Sauerstoff keine Verbindung ein; leitet man aber Chlorgas über Quecksilberoxid, so entstehen Quecksilberchlorid und Chlormonoxid:

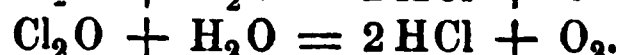


$$HgO + 2Cl_2 = Cl_2O + HgCl_2.$$

Dasselbe ist ein gelbes, dem Chlor ähnlich riechendes Gas, welches das specifische Gewicht 2,977 hat und sich bei starker Abkühlung zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet, welche sehr leicht, wie das Gas selbst, oft mit heftiger Explosion in Sauerstoff und Chlor zerfällt; Wasser nimmt diese Verbindung reichlich auf und giebt eine gelbe Lösung, welche kräftig oxidirend wirkt und organische Farbstoffe rascher zerstört als Chlor, indem dabei doppelt so viel Sauerstoff in Wirkung tritt:



$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$



$$Cl_2O + H_2O = 2HCl + O_2.$$

Leitet man Chlor in eine verdünnte kalte Lösung von Aetznatron, so entsteht ein Gemenge von Natriumchlorid und der Verbindung $NaClO$, welche den Namen Natriumhypochlorit (oder unterchlorigsaures Natron) führt; nimmt man statt Aetznatron gelöschten Kalk, so erhält man den sogenannten Chlor-

kalk, welcher Calciumhypochlorit gemengt mit Calciumchlorid enthält:



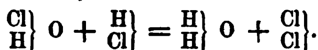
$$2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit verdünnter Salpetersäure und destillirt, so erhält man eine wässerige Lösung von Chlormonoxid, welche man hiernach als Hydrohypochlorit oder unterchlorige Säure HOCl betrachten muss:



$$HNO_3 + NaOCl = NaNO_3 + HOCl,$$

d. h. zwischen Chlormonoxid und den Hypochloriten finden analoge Beziehungen statt, wie zwischen Kohlendioxid und den Carbonaten. Salzsäure zersetzt unterchlorige Säure unter Freiwerden von Chlor,



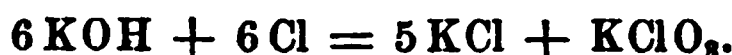
$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Man kann deshalb Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mit Calciumchlorid Salzsäure erzeugt, nicht gebrauchen, um aus Chlorkalk unterchlorige Säure frei zu machen; aber man benutzt diese Reaction bei der Anwendung des Chlorkalks als Bleichmittel. Die Zeugstücke werden zuerst in Chlorkalklösung und dann in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure getaucht; das freiwerdende Chlor kommt in innige Berührung mit den Fasern und wirkt deshalb schnell und kräftig.

## Chlorsäure: $HClO_3$.

Moleculargewicht 84,5.

Durch Einleiten von Chlor in eine warme concentrirte Lösung von Aetzkali erhält man Kaliumchlorat und Kaliumchlorid:



$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_3.$$

Das Kaliumchlorat ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt daher bei dem Erkalten der Lösung zum grössten Theile aus und kann durch Umkrystallisiren leicht von dem löslichen Kaliumchlorid getrennt werden. Versetzt man eine Lösung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoff, so bildet sich in Wasser unlösliches Kieselfluorkalium und wässerige Chlorsäure;



$$H_2SiFl_6 + 2\,KClO_3 = K_2SiFl_6 + 2\,HClO_3.$$

Durch Verdampfen im luftleeren Raum kann diese Lösung concentrirt werden, und man erhält die Chlorsäure als syrup-

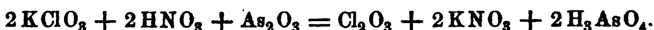
artige Flüssigkeit, welche sich schon bei 40° zersetzt und sehr heftig oxidirend wirkt. Papier entzündet sich in Berührung mit der Flüssigkeit; ebenso Schwefel und Phosphor. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird dadurch gefunden, dass man die Menge von Sauerstoff bestimmt, welche Kaliumchlorat beim Erhitzen verliert, sowie die Gewichtsmengen von Chlor und Kalium, welche im rückständigen Kaliumchlorid enthalten sind. Diese Analyse führt zur Formel $KClO_3$ für Kaliumchlorat; das Wasserstoffsalz oder die Chlorsäure ist demnach $HClO_3$.

Das der Chlorsäure entsprechende Oxid oder Chlorsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} ClO_2 \\ ClO_2 \end{matrix}\right\} O$, ist unbekannt.

## Chlortrioxid: $Cl_2O_3$.

Moleculargewicht 119.

Diese Verbindung entsteht, wenn Kaliumchlorat mit Salpetersäure in Gegenwart einer oxidirbaren Substanz wie Arsentrioxid oder Zucker erwärmt wird:



$$2\,KClO_3 + 2\,HNO_3 + As_2O_3 = Cl_2O_3 + 2\,KNO_3 + 2\,H_3AsO_4.$$

Chlortrioxid ist ein grüngelbes Gas, welches sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst, die sehr stark oxidirend wirkt und organische Farbstoffe rasch bleicht. Die Lösung enthält chlorige Säure $HClO_2$, eine Substanz, welche nur in wässeriger Lösung existirt und von der sich eine Reihe Salze, die Chlorite, ableiten.

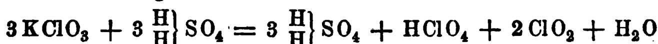
## Chlortetroxid: $Cl_2O_4$.

Bringt man zu stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure vorsichtig Kaliumchlorat in kleinen Portionen, so entwickelt sich Chlortetroxid als ein dunkelgelbes Gas, welches sich beim Abkühlen zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet. Chlortetroxid riecht eigenthümlich chlorartig und zugleich nach gebranntem Zucker; es ist ein sehr gefährlicher Körper, indem es sich sehr leicht mit der furchtbarsten Explosion zersetzt. Das Gas ist in Wasser löslich; diese Lösung enthält aber keine eigenthümliche Säure, sondern giebt mit einer Base neutralisirt ein Gemenge von Chlorit und Chlorat; die Verbindung verhält sich also analog dem Stickstofftetroxid.

## Perchlorsäure oder Ueberchlorsäure: $HClO_4$.

Moleculargewicht 100,5.

Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise aus der Chlorsäure erhalten werden; sie entsteht neben Chlortetroxid bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat:



$$3\,KClO_3 + 3\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = 3\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$$

ferner durch Kochen einer Lösung von Chlorsäure:



$$3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + Cl_2 + 2\,O_2.$$

Wird Kaliumchlorat erhitzt, so schmilzt dasselbe und giebt Sauerstoff aus; bei einem gewissen Punkte wird die Masse fest und besteht nun aus einem Gemische von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:



$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Beim weiteren Erhitzen zerfällt das Perchlorat ebenfalls in Sauerstoff und Kaliumchlorid. Kaliumperchlorat lässt sich leicht vom Kaliumchlorid trennen und rein erhalten, da es in kaltem Wasser wenig löslich ist. Um daraus die reine Perchlorsäure darzustellen, destillirt man 1 Theil des Salzes mit 4 Theilen Schwefelsäure und erhält die Säure als eine im reinen Zustande farblose, gewöhnlich aber gelb gefärbte Flüssigkeit, welche stark an der Luft raucht, bei 15,5° das specifische Gewicht 1,78 hat und auf organische Körper heftig oxidirend einwirkt, Papier und Holz entzündet, auf Holzkohle getropft explodirt und auf die Haut gebracht gefährliche Wunden erzeugt. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen und ebenso beim Aufbewahren nach einiger Zeit unter Explosion. Mit Wasser mischt sie sich unter starker Erhitzung und bildet damit eine krystallisirte Verbindung $HClO_4 + H_2O$, welche bei 50° schmilzt und sich in mehr Wasser zu einer öligen, stark sauren Flüssigkeit löst, welche beim Kochen eine bei 203° siedende, wässerige Säure liefert, die 72,3 Proc. Perchlorsäure enthält. Erhitzt man das krystallisirte Hydrat gelinde in einer kleinen Retorte, so zerfällt es in wasserfreie Säure, welche überdestillirt und wasserhaltige, ölige Säure, die zurückbleibt.

Die Säuren des Chlors bilden eine fortlaufende Reihe, in der ein jedes Glied sich vom vorhergehenden durch Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet:

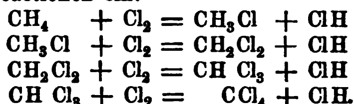
$HCl$ Chlorwasserstoffsäure
$HClO$ Unterchlorige Säure
$HClO_2$ Chlorige Säure
$HClO_3$ Chlorsäure
$HClO_4$ Perchlorsäure.

### Chlor und Stickstoff.

Leitet man Chlor in eine wässerige Ammoniaklösung, so wird Stickstoff frei, ist aber Chlor im Ueberschuss vorhanden, so scheiden sich schwere, ölige Tropfen einer Verbindung aus, welche mit einem festen Körper berührt mit der fürchterlichsten Gewalt explodirt, so dass beim Handhaben der allerkleinsten Menge die grösste Vorsicht nöthig ist; dieselbe wird Chlorstickstoff genannt, enthält aber ausser diesen beiden Elementen höchst wahrscheinlich Wasserstoff; die genaue Zusammensetzung hat bei der leichten Zersetzlichkeit und Gefährlichkeit des Körpers noch nicht genau ermittelt werden können.

### Chlor und Kohlenstoff.

Chlor geht weder in der Kälte noch beim Erhitzen mit Kohlenstoff directe Verbindung ein; man kann aber in mehreren Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen; wirkt z. B. Chlor auf Sumpfgas, so treten die folgenden Reactionen ein:



$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + ClH$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + ClH$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CH\,Cl_3 + ClH$$
$$CH\,Cl_3 + Cl_2 = CCl_4 + ClH.$$

Diese und ähnliche Verbindungen werden später bei den betreffenden Kohlenwasserstoffen näher beschrieben werden.

---

## Brom.

Atomgewicht 80 = Br. — Dampfdichte = 80.

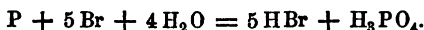
Das Brom, das in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Chlor zeigt, wurde 1826 von Balard zuerst aus dem Meerwasser dargestellt, in welchem es als Sodium- und Magnesiumbromid enthalten ist; dieselben Bromide

kommen in einigen Salzquellen und im Wasser des Todten Meeres vor. Werden diese Salzlösungen eingedampft, so scheidet sich Kochsalz zuerst aus, und die leicht löslichen Bromide bleiben in der Mutterlauge. Erhitzt man dieselbe mit Braunstein und Schwefelsäure, so wird das Brom frei und verflüchtigt sich als rothbrauner Dampf, welcher sich beim Abkühlen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit verdichtet, welche bei 63° siedet und bei — 22° zu einer festen dunkelgrauen Masse erstarrt. Das Brom ist sehr flüchtig und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch; das specifische Gewicht ist 2,966 bei 4°. Brom riecht unangenehm dem Chlor ähnlich (βρῶμος, Gestank); der Dampf greift die Augen und Schleimhäute stark an. 30 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil Brom auf; diese Lösung wirkt oxidirend und bleichend, schwächer jedoch als Chlor.

### Bromwasserstoff oder Wasserstoffbromid: HBr.

Moleculargewicht 81. — Dichte 40,5.

Wasserstoff verbindet sich nicht mit Brom unter Einfluss des Sonnenlichtes, wohl aber beim Erhitzen. Man stellt diese Verbindung dar, indem man Phosphorbromid mit Wasser zersetzt, oder Phosphor und Brom mit Wasser zusammenbringt, wobei sich unter heftiger Reaction Phosphorsäure und Wasserstoffbromid bilden:



$$P + 5\,Br + 4\,H_2O = 5\,HBr + H_3PO_4.$$

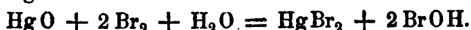
Farbloses Gas, das an der Luft raucht und sich dem Wasserstoffchlorid sehr ähnlich verhält; die concentrirte wässerige Lösung bildet eine rauchende, stark saure und ätzende Flüssigkeit. Chlor zersetzt den Bromwasserstoff, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Brom. Das Gas verdichtet sich bei —75° zu einer farblosen Flüssigkeit.

## Oxysäuren des Broms.

### Unterbromige Säure: HBrO.

Trocknes Brom und Quecksilberoxid geben nicht, analog dem Chlor, ein Oxid des Broms, sondern es entsteht Quesksilberbromid und freier Sauerstoff. Bringt man aber Quecksilber-

oxid zu Bromwasser, so erhält man eine wässerige Lösung von unterbromiger Säure:



$$HgO + 2\,Br_2 + H_2O = HgBr_2 + 2\,BrOH.$$

Dieselbe zerfällt beim Erwärmen leicht in Brom und Sauerstoff und wirkt auf organische Körper der unterchlorigen Säure ähnlich oxidirend und bleichend. Brom giebt mit gelöschtem Kalk ein dem Chlorkalk analoges Gemenge von Calciumbromid und Calciumhypobromit.

### Bromsäure: $HBrO_3$.

Brom löst sich in Kalilauge unter Bildung von Kaliumbromid und Kaliumbromat; setzt man Brom zu einer Lösung von Kaliumchlorat, so entweicht das Chlor und wird durch Brom ersetzt; während also Chlor das Brom aus der Wasserstoffverbindung verdrängt, findet das Umgekehrte bei der Oxysäure statt. Die freie Bromsäure wird auf dieselbe Weise wie Chlorsäure erhalten und hat die grösste Aehnlichkeit mit derselben.

Perbromsäure, $HBrO_4$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Perchlorsäure.

---

Gegen Ammoniak und Kohlenwasserstoffe zeigt das Brom ein dem Chlor sehr ähnliches Verhalten.

---

## Jod.

Atomgewicht 127 = J. — Dampfdichte = 127.

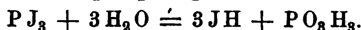
Das Jod findet sich in der Natur mit Metallen verbunden im Seewasser, in gewissen Quellen und einigen seltenen Mineralien. Zur Darstellung benutzt man die Asche der Seepflanzen (Tange), welche unter dem Namen Kelp bekannt ist; dieselbe wird ausgelaugt, und die Lösung eingedampft; schwer lösliche Sulphate und Chloride scheiden sich zuerst aus, und lösliches Magnesiumjodid und Natriumjodid bleiben in der Mutterlauge, welche mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Jod liefert. Das Jod, welches 1812 von Courtois entdeckt wurde, ist ein

fester, metallisch grauer Körper, der in Nadeln und Platten krystallisirt, bei 17⁰ das specifische Gewicht 4,95 hat, bei 114⁰ schmilzt und über 200⁰ siedet und einen dunkelvioletten Dampf giebt (ἰώδης, veilchenblau), welcher 8,76 mal schwerer als Luft ist. Das Jod verflüchtigt sich schon, der Luft ausgesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur; der Dampf riecht eigenthümlich, etwas an Chlor erinnernd. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung bleicht nicht organische Farbstoffe; in Lösungen von Jodiden und in Alkohol löst es sich mit brauner Farbe, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit schön violetter Färbung.

Mit Stärkmehl bildet das Jod eine eigenthümliche tiefblaue Verbindung, deren Farbe so intensiv ist, dass man die geringsten Spuren von freiem Jod damit auffinden kann, und man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Jodverbindungen nachzuweisen. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumjodid in Wasser mit dünnem Stärkekleister, so tritt keine Veränderung ein; auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser färbt sich die Flüssigkeit schön blau durch das vom Chlor in Freiheit gesetzte Jod; setzt man Ueberschuss von Chlor zu, so verschwindet die blaue Farbe wiederum, indem eine Verbindung von Chlor und Jod entsteht, welche Stärkemehl nicht färbt. Das Jod ist ein heftiges Gift; es wird, so wie auch einige seiner Verbindungen vielfach in der Medicin angewendet.

## Jodwasserstoff oder Wasserstoffjodid: HJ.

Das Jod hat viel geringere Verwandtschaft zu Wasserstoff als Brom und Chlor; Jodwasserstoff wird am besten durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrijodid erhalten, welche sich zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzen:



$$PJ_3 + 3H_2O = 3JH + PO_3H_3.$$

Um es darzustellen bringt man Jod mit Phosphor zusammen, welche sich unter Feuererscheinung verbinden, und setzt dann der erkalteten Verbindung allmälig Wasser zu. Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an der Luft stark raucht, sich durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 55⁰ erstarrt, und sich sehr leicht in Wasser löst; eine Lösung, welche 57 Proc. Wasserstoffjodid enthält, siedet bei 127⁰ ohne Zersetzung. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, zersetzt sich allmälig bei Luftzutritt unter Ausscheidung von Jod; schneller geht diese Zersetzung durch oxidirende Körper, wie Salpetersäure, vor sich.

### Oxide und Oxysäuren des Jods. Jodsäure: $HJO_3$.

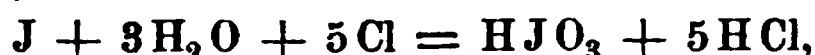
Jod löst sich in Alkalien auf; diese Lösungen haben keine bleichenden Eigenschaften wie Chlorkalk, indem Jod keine demselben entsprechende Verbindung bildet, sondern bei dieser Reaction stets ein Jodat neben einem Jodid entsteht:



$$6J + 6KHO = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Bringt man Jod zu einer warmen Auflösung von Kaliumchlorat und setzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so findet eine stürmische Chlorentwickelung statt, und die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten schwer lösliches Kaliumjodat ab.

Jodsäure entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Jod und Wasser:



$$J + 3H_2O + 5Cl = HJO_3 + 5HCl,$$

sowie auch durch Oxidation des Jods mit warmer Salpetersäure. Jodsäure ist ein fester Körper, welcher in weissen Tafeln krystallisirt und auf 170° erhitzt sich zu Jodpentoxid, $J_2O_5$ (Jodsäureanhydrid), und Wasser zersetzt; das Jodpentoxid zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Jod und Sauerstoff.

### Perjodsäure: $HJO_4$

Das Kaliumsalz dieser Säure, welches dem Kaliumperchlorat sehr ähnlich ist, bildet sich, wenn man Chlor in eine Lösung von Kaliumjodat und Aetzkali leitet:



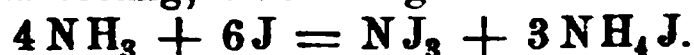
$$KJO_3 + 2KOH + Cl_2 = KJO_4 + 2KCl + H_2O.$$

Die freie Perjodsäure bildet weisse Krystalle, die beim Erhitzen in Jodpentoxid, Wasser und Sauerstoff zerfallen.

---

### Jod und Stickstoff.

Die drei Atome Wasserstoff im Ammoniak lassen sich ganz oder theilweise durch Jod ersetzen. Diese Verbindungen sind schwarze Pulver, welche die Eigenschaft haben im trocknen Zustande mit einem festen Körper berührt, oder häufig von selbst sich mit heftigem Knalle und unter Entwickelung von violetten Joddämpfen zu zersetzen. Man erhält dieselben bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jod; um den reinen Jodstickstoff, $NJ_3$, darzustellen, setzt man zu einer gesättigten Lösung von Jod in Alkohol die dreifache Menge concentrirter Ammoniaklösung, wobei folgende Reaction stattfindet:



$$4NH_3 + 6J = NJ_3 + 3NH_4J.$$

---

# Fluor.

Atomgewicht 19 = Fl.

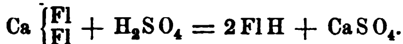
Fluor kommt mit Metallen verbunden in vielen Mineralien vor. Die wichtigsten sind Flussspath oder Calciumfluorid, $CaFl_2$, der in Würfeln krystallisirt und besonders schön in Derbyshire in England gefunden wird, und Kryolith, $3 NaFl, AlFl_3$, der in grossen Massen in Grönland vorkommt; Fluorverbindungen finden sich auch in kleiner Menge im Thier- und Pflanzenreich; sie sind z. B. in den Zähnen enthalten. Das Fluor ist im freien Zustande noch so gut wie unbekannt; die Schwierigkeit, dasselbe zu isoliren, beruht darauf, dass es zu den meisten Elementen eine sehr grosse Verwandtschaft hat; besonders hat es grosse Neigung, sich mit Wasserstoff zu vereinigen und lässt sich deshalb nicht auf die Weise wie Chlor isoliren. Durch Einwirkung von trocknem Jod auf reines Silberfluorid hat man ein farbloses Gas erhalten, welches Glas nicht angreift und mit Aetzkali in Berührung Kaliumfluorid und Wasserstoffdioxid bildet. Dasselbe scheint reines Fluor gewesen zu sein:



$$2 Fl + 2 KOH = 2 KFl + H_2O_2.$$

## Fluorwasserstoff: FlH.

Erhitzt man feingepulvertes Calciumfluorid mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich farbloses Fluorwasserstoffgas und Calciumsulfat bleibt zurück:



$$Ca\begin{cases}Fl\\Fl\end{cases} + H_2SO_4 = 2 FlH + CaSO_4.$$

Die Darstellung muss in einer Retorte von Blei oder Platin geschehen, da Glasgefässe angegriffen werden. Die gasförmige Verbindung verdichtet sich bei starkem Abkühlen zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, welche bei 19,4° siedet, höchst ätzend ist und auf der Haut schmerzhafte Wunden und Geschwüre erzeugt; ähnlich wirkt der Dampf, weshalb man beim Arbeiten mit diesem Körper sehr vorsichtig sein muss. Fluorwasserstoff ist sehr löslich in Wasser und verbindet sich damit unter Erwärmen; die stark saure Lösung, die gewöhnlich Flusssäure genannt wird, bewahrt man am besten in Flaschen von Guttapercha auf. Die merkwürdigste

Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Wirkung auf Glas, welches durch dieselbe angefressen oder geätzt wird, und es beruht dies auf der Neigung des Fluors, sich mit Silicium (einem Hauptbestandtheil des Glases) zu einer gasförmigen Verbindung zu vereinigen. Man benutzt deshalb die gasförmige Säure sowohl, wie die wässerige Lösung, um Glas zu ätzen. Dasselbe wird mit einer dünnen Lage von Wachs oder Aetzgrund überzogen, die zu ätzenden Stellen werden mit einem Stahlstifte eingravirt und dann der Wirkung der Säure ausgesetzt.

Auf dieselbe Weise lassen sich Fluorverbindungen leicht nachweisen, indem man dieselben in einem Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt und die Dämpfe auf eine Glasplatte einwirken lässt, die mit Wachs überzogen ist, in das man Schriftzüge eingravirt hat.

---

Die vier im Vorhergehenden abgehandelten Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden eine natürliche Gruppe, deren Glieder sich chemisch ausserordentlich ähnlich verhalten, und von allen anderen Elementen dadurch unterscheiden, dass sie mit Wasserstoff gasförmige Verbindungen bilden, welche starke Säuren sind, und welche im Molecül 1 Atom oder 1 Volum des gasförmigen Elementes verbunden mit 1 Atom oder 1 Volum Wasserstoff enthalten. Je grösser diese Verwandtschaft zu Wasserstoff ist, um so kleiner ist die Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Oxide oder Oxysäuren des Fluors konnten bis jetzt nicht dargestellt werden; die des Chlors werden von Brom und Jod zersetzt, während umgekehrt Chlor diese Elemente aus ihren Wasserstoffverbindungen abscheidet.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Elemente ändern sich mit dem Atomgewichte; je höher dasselbe, um so höher ist der Siedepunkt und Schmelzpunkt, um so grösser das specifische Gewicht und um so dunkler die Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Chlor ein Gas, Brom eine Flüssigkeit und Jod ein fester Körper; das flüssige Chlor ist eine gelbe durchsichtige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,33; Brom ist nur in dünnen Schichten durchscheinend und hat das specifische Gewicht 2,97, während das geschmolzene Jod undurchsichtig ist und sein specifisches Gewicht 4,95 beträgt.

Das Atomgewicht und daher auch die Dampfdichte des Broms

ist nahe das Mittel von denen von Chlor und Jod $\frac{35.5 + 127}{2}$ = 81,25 (anstatt 80), und in allen seinen Eigenschaften steht es halbwegs zwischen Chlor und Jod.

---

## Schwefel.

**Atomgewicht 32 = S. Dichte des Dampfes = 32.**

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich im freien Zustande in der Nähe von thätigen, sowie erloschenen Vulcanen, in Europa namentlich in Sicilien und Island. In Verbindung mit Metallen bildet er viele der wichtigsten Erze, wie Bleiglanz $PbS$, Zinkblende $ZnS$, Eisenkies $FeS_2$, Kupferkies $Cu_2S$, $Fe_2S_3$ u. s. w. Mit Sauerstoff und Metallen vereinigt bildet er eine Classe von Salzen, welche Sulfate oder schwefelsaure Salze genannt werden, und von denen einige häufig als Mineralien vorkommen, wie Gyps oder Calciumsulfat $SO_4Ca + 2H_2O$, Schwerspath oder Bariumsulfat $SO_4Ba$, Glaubersalz oder Natriumsulfat, $SO_4Na_2 + 10H_2O$ u. s. w. Der natürlich vorkommende Schwefel enthält gewöhnlich mineralische Beimengungen; er wird zur Reinigung in Thongefässen zum Sieden erhitzt, und der Dampf in ähnlichen Töpfen, welche ausserhalb des Ofens stehen, verdichtet (Fig. 27). Dieser Roh-

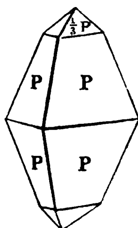
Fig. 27.



schwefel wird gewöhnlich noch einer zweiten Reinigung unterworfen oder raffinirt, indem man ihn in gusseisernen Kesseln destillirt und den Dampf in eine grosse gemauerte Kammer leitet, wo er sich durch schnelle Abkühlung in dem grossen Luftraume anfangs als ein feines krystallinisches Pulver, Schwefelblumen genannt, niederschlägt; ähnlich wie Wasserdampf unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt als Schnee niederfällt. Die Kammer erwärmt sich nach und nach und flüssiger Schwefel sammelt sich auf dem Boden an; derselbe wird in hölzerne Formen gegossen und kommt als Stangenschwefel in den Handel.

Der gediegene Schwefel ist gelb, durchscheinend, spröde und findet sich häufig in wohl ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System angehören (Fig. 28); er hat das specifische Gewicht 2,07 und schmilzt bei 115° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit. Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so scheiden sich beim Festwerden lange prismatische Krystalle von glänzend bernsteingelber Farbe aus, welche dem monoklinischen System angehören, biegsam sind und das specifische Gewicht 1,98 besitzen. Diese Modification des Schwefels ist nicht beständig; nach einigen Tagen werden die Krystalle undurchsichtig und spröde und bestehen nun aus einem Haufwerk von kleinen rhombischen Krystallen. Schwefel ist also dimorph; derselbe lässt sich aber noch in dritter allotropischer Form erhalten. Erhitzt man nämlich geschmolzenen Schwefel, so wird die anfangs gelbe, bewegliche Flüssigkeit dunkler und dickflüssiger und bildet bei 230° eine rothbraune Masse, welche so zähe ist, dass man sie aus dem Gefäss kaum ausgiessen kann. Bringt man etwas davon in eine grosse Menge kalten Wassers, so dass schnelle Abkühlung erfolgt, so erhält man eine braune, weiche, elastische Substanz, den amorphen Schwefel, welcher das specifische Gewicht 1,96 hat. Derselbe verwandelt sich nach kurzer Zeit, oft einigen Stunden wieder in gewöhnlichen spröden, gelben Schwefel; wenn man ihn auf 100° erhitzt, geht diese Veränderung augenblicklich vor sich, wobei so viel Wärme frei wird, dass die Temperatur bis nahe zum Schmelzpunkt steigt. Ueber 250° erhitzt, wird der geschmolzene Schwefel wieder dünnflüssig; die rothbraune Flüssigkeit siedet bei 490° und bildet einen rothbraunen Dampf.

Fig. 28.



Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl; aus diesen Lösungen scheidet er sich beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels in wohlausgebildeten Krystallen ab, welche dieselbe Form besitzen, wie der natürlich vorkommende Schwefel. Der amorphe Schwefel ist, auch nachdem er festgeworden ist, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; die Schwefelblumen sind ein Gemisch von solchem unlöslichen und von rhombischem Schwefel. Erhitzt man Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid, ein Gas, das einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch besitzt; er geht ferner directe Verbindung ein mit Wasserstoff und den Elementen der Chlorgruppe, mit Kohlenstoff und der Mehrzahl der einfachen Körper; viele Metalle verbrennen in Schwefeldampf ähnlich wie in Sauerstoffgas, und bilden Sulfide.

## Oxide und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel bildet mit Sauerstoff zwei Oxide: Schwefeldioxid, $SO_2$, und Schwefeltrioxid, $SO_3$; beide vereinigen sich mit einem Molecül Wasser, wodurch $H_2SO_3$, Wasserstoffsulfit oder schweflige Säure, und $H_2SO_4$, Wasserstoffsulfat oder Schwefelsäure, entstehen; ausser diesen bildet der Schwefel noch sechs andere Oxysäuren, deren entsprechenden Oxide unbekannt sind. Letztere Säuren sind von geringer Wichtigkeit und im freien Zustand äusserst unbeständig, dieselben bilden aber durch Ersetzung von Wasserstoff durch Metalle wohl definirte Salze. Die Zusammensetzung dieser Oxysäuren ist die folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hydroschweflige Säure | $H_2SO_2$ | Dithionsäure*) . . . | $H_2S_2O_6$ |
| Schweflige Säure . . | $H_2SO_3$ | Trithionsäure . . . | $H_2S_3O_6$ |
| Schwefelsäure . . . | $H_2SO_4$ | Tetrathionsäure . . | $H_2S_4O_6$ |
| Unterschweflige Säure | $H_2S_2O_3$ | Pentathionsäure . . | $H_2S_5O_6$. |

Diese Verbindungen sind ein schönes Beispiel des Gesetzes der multiplen Proportionen.

## Schwefeldioxid: $SO_2$.

Moleculargewicht 64. — Dichte 32.

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas, das den erstickenden Geruch des brennenden Schwefels besitzt, und das specifische

*) Die vier letzten Verbindungen, die Polythionsäuren, haben ihren Namen von θεῖον, Schwefel, erhalten.

Gewicht 2,21 hat; 1 Raumtheil Wasser absorbirt bei $10^0$ 51,38 Vol., bei $20^0$ 36,22 Vol. Auf $-10^0$ abgekühlt verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei $-76^0$ zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

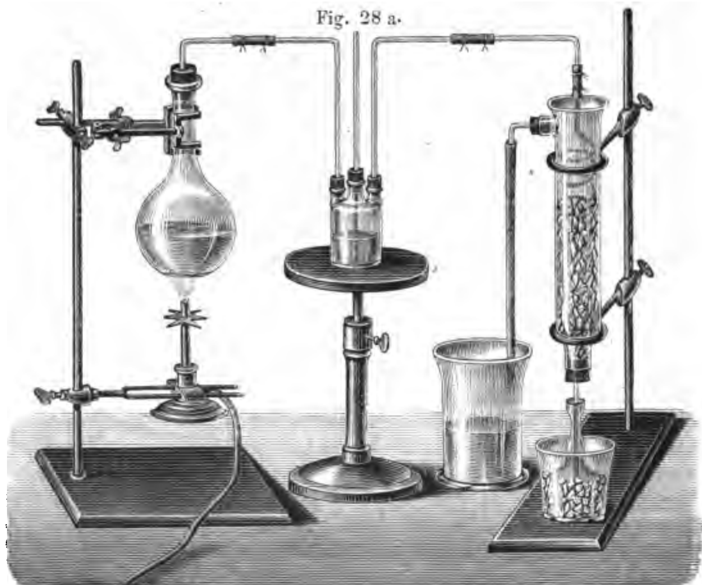
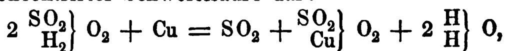


Fig. 28 a.

Anstatt durch Verbrennen von Schwefel stellt man das Schwefeldioxid gewöhnlich durch Erhitzen von Kupferfeilspänen mit concentrirter Schwefelsäure dar:

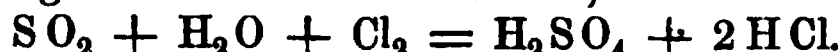


$$2 \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + Cu = SO_2 + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O_2 + 2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

und fängt dasselbe wie Kohlensäure durch Verdrängung der Luft oder über Quecksilber auf; um es als Flüssigkeit zu erhalten, leitet man das gewaschene Gas durch eine spiralförmig gewundene Röhre, welche mit einem Gemenge von Eis und Salz umgeben ist und sammelt die condensirte Flüssigkeit in einem kleinen Kölbchen, das in derselben Kältemischung steht (Fig. 28 a). Hat sich eine hinlängliche Menge der Flüssigkeit angesammelt, so schmilzt man den Hals des Kölbchens zu und kann so das flüssige Oxid zu weiteren Versuchen aufbewahren. Der Luft ausgesetzt

verdampft diese Flüssigkeit äusserst rasch, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass man leicht Quecksilber zum Erstarren bringen kann, wenn man dasselbe in ein dünnes Probirröhrchen bringt, dasselbe mit Baumwolle umwickelt, auf die man die flüssige Verbindung giesst, deren Verdampfung man durch Daraufblasen beschleunigt. Wenn Schwefel in Ueberschuss von Sauerstoff zu Dioxid verbrannt wird, so verändert sich das Volumen des Gases nicht; da aber die Dichte des Schwefeldioxides genau doppelt so gross als die des Sauerstoffs ist, so folgt daraus, dass es aus gleichen Gewichtstheilen von Sauerstoff und Schwefel besteht und dass 1 Raumtheil Schwefeldampf sich mit 2 Raumtheilen Sauerstoff zu 2 Raumtheilen Schwefeldioxid vereinigen.

Schwefeldioxid bleicht mehrere organische Farbstoffe, wie die der Blumen; man benutzt es im Grossen zum Bleichen der Wolle und Seide, welche durch Chlor zerstört werden; das Bleichen beruht darauf, dass Schwefeldioxid in Gegenwart von Wasser durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure übergeht und der freiwerdende Wasserstoff mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung eingeht. Hält man die durch gefärbte Früchte, wie Heidelbeeren, auf Leinenzeug verursachten Flecke angefeuchtet über die Dämpfe von brennendem Schwefel, so verschwinden dieselben, kommen aber der Luft ausgesetzt nach einiger Zeit wieder zum Vorschein, wenn man den gebleichten Farbstoff nicht durch Auswaschen entfernt, indem durch den Sauerstoff der Luft der mit dem Farbstoffe verbundene Wasserstoff wieder zu Wasser oxidirt wird. Die bleichende Wirkung dieser Verbindung ist reducirend, während die des Chlors oxidirend ist; man benutzt daher Schwefeldioxid, um in durch Chlor gebleichten Papierstoffen einen Ueberschuss desselben, der aufs Zeug zerstörend wirken würde, zu entfernen:

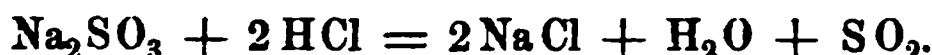


$$SO_2 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxids schmeckt sauer und röthet blaues Lackmus; dieselbe muss als eine Lösung von schwefliger Säure, $H_2SO_3$, betrachtet werden, obgleich diese Verbindung nicht isolirt werden kann, indem die wässerige Lösung beim Abdampfen wieder in Wasser und Schwefeldioxid zerfällt; kühlt man dieselbe aber bis zu $-5^0$ ab, so scheiden sich Krystalle aus, welche die Formel $H_2SO_3 + 14\,H_2O$ haben.

Ersetzt man den Wasserstoff der schwefligen Säure durch Metalle, so erhält man eine Reihe von Salzen, welche Sulfite genannt werden; dieselben werden durch starke Säuren ähn-

lich den Carbonaten zersetzt unter Freiwerden von Schwefeldioxid



$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2.$$

## Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid: $SO_3$.

Moleculargewicht 80. — Dichte 40.

Leitet man ein Gemisch von Schwefeldioxid und Sauerstoff über erhitztes feinvertheiltes Platin (Platinschwamm), so verbinden sie sich zu Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid. Leichter lässt sich diese Verbindung erhalten, wenn man die sogenannte rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure in einer Glasretorte vorsichtig erhitzt und die Dämpfe in einer gut getrockneten Vorlage, welche man am besten mit einer Kältemischung umgiebt, auffängt.

Schwefeltrioxid krystallisirt in langen farblosen Prismen, welche bei 16° schmelzen und bei 46° kochen; längere Zeit aufbewahrt erleidet es eine Veränderung und verwandelt sich in feine, seideglänzende Nadeln, welche erst über 50° allmälig flüssig werden und wieder in die erste Modification übergehen. Im ganz trocknen Zustande hat es keine Wirkung auf blaues Lackmuspapier und lässt sich wie Wachs kneten, ohne auf die Haut ätzend zu wirken. Leitet man den Dampf durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt derselbe in 2 Raumtheile Schwefeldioxid und 1 Raumtheil Sauerstoff. Diese Verbindung hat eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu Wasser, und verbindet sich damit zu Schwefelsäure, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, unter bedeutender Wärmeentwickelung und zischendem Geräusch, als ob ein glühender Körper abgelöscht würde.

## Schwefelsäure: $H_2SO_4$.

Moleculargewicht 98.

Die Schwefelsäure ist die wichtigste aller Säuren; sie findet eine ausgebreitete Anwendung in Künsten und Gewerben und dient dem Chemiker als Mittel, fast alle anderen Säuren darzustellen, wie wir bei der Darstellung von Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. gesehen haben. Die Verwendung derselben ist eine so vielfache und bedeutende, dass allein in einem englischen Fabrikbezirke, dem von Südlancashire, wöchentlich mehr als 60 000 Centner producirt werden.

Die Schwefelsäure ist schon lange bekannt und wurde früher in Deutschland, besonders in Nordhausen am Harze durch

Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol (Eisensulfat) dargestellt, wobei ein Gemisch von Schwefelsäure und Schwefeltrioxid destillirt, welches den Namen rauchende Schwefelsäure führt, und welches besonders zum Auflösen von Indigo in der Färberei verwendet wird.

Eisenvitriol ist $FeSO_4 + 7H_2O$; beim Erhitzen verliert derselbe 6 Molecüle Wasser; das siebente entweicht erst bei einer Temperatur, wo das Salz selbst Zersetzung erleidet; zuerst entweichen viel Schwefeldioxid und verdünnte Schwefelsäure und zuletzt destillirt die rauchende Säure, während Eisensesquioxid zurückbleibt:



$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Die Methode, welche jetzt im Grossen zur Fabrikation der Schwefelsäure benutzt wird, gründet sich darauf, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxid sich unter Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure oxidirt; dies geschieht langsam, wenn eine solche Lösung der Luft ausgesetzt wird, schneller, wenn eine Verbindung gegenwärtig ist, welche leicht Sauerstoff abgiebt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure, Stickstofftetroxid und Stickstofftrioxid, welche dabei zu Stickoxid reducirt werden:



$$3SO_2 + 2H_2O + 2HNO_3 = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Stickoxid verbindet sich aber wieder mit Sauerstoff je nach dessen Menge zu Sticktrioxid, oder Sticktetroxid, welche wiederum mit Wasser und Schwefeldioxid unter Bildung von Schwefelsäure Stickoxid geben:



$$SO_2 + H_2O + N_2O_3 = H_2SO_4 + 2NO.$$

Die Oxide des Stickstoffs spielen so die Rolle eines Sauerstoffträgers, und die Oxidation, welche unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs nur langsam stattfindet, geht in Gegenwart dieser Verbindungen rasch vor sich, und theoretisch sollte eine unendlich kleine Menge derselben eine unbeschränkte Menge von Schwefeldioxid, Wasser und Sauerstoff in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande sein. Um vermittelst dieser eigenthümlichen Reaction Schwefelsäure im Grossen zu gewinnen, wird entweder Schwefel in einem Luftstrome verbrannt, oder Eisenkies oder Kupferkies werden in einem Röstofen (Fig. 29 *a a*, a. f. S.) erhitzt, wobei sich die Metalle oxidiren und Schwefeldioxid entweicht, das mit Luft gemengt in grosse, innen mit Bleiplatten ausgelegte Kammern tritt, von denen in der Figur zwei dargestellt sind, welche oben durch einen weiten Canal verbunden sind, so dass die Gase, indem sie aus der

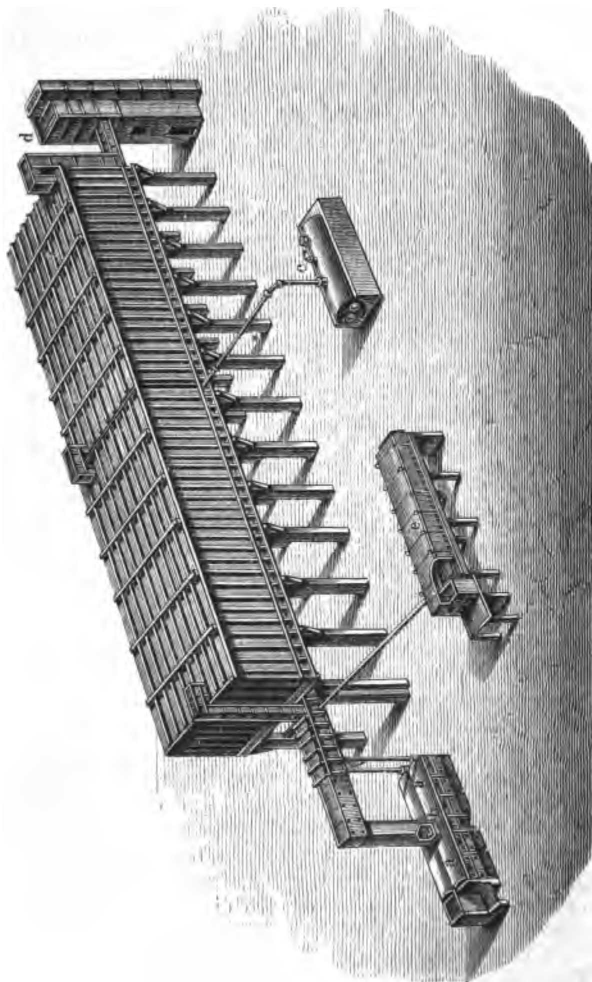


Fig. 29.

einen in die andere Kammer treten, sich recht vollständig mischen. Ueber dem Röstofen befindet sich ein Art Herd *b*, auf den man Salpeter bringt; das Schwefeldioxid wirkt zersetzend ein und es entweichen Oxide des Stickstoffs, während Kaliumsulfat zurückbleibt. *c* stellt den Dampfkessel vor, aus dem man Dampf in die Kammern an verschiedenen Stellen einbläst. Um den nothwendigen Zug zu erzeugen*), stehen die Kammern mit einem hohen Kamin in Verbindung, der nicht auf der Zeichnung dargestellt ist; die Gase, die aus der Kammer austreten, haben durch den Thurm *d* zu gehen, in den Dampf eingeblasen wird, um die salpetrigen Dämpfe zu verdichten. Auf dem Boden der Bleikammer sammelt sich verdünnte Schwefelsäure an, die sogenannte Kammersäure, welche das specifische Gewicht 1,6 hat. Dieselbe wird in Bleipfannen (*e*) erhitzt, wobei Wasser entweicht, bis sie das specifische Gewicht 1,72 erreicht hat; diese Pfannensäure kann ohne weitere Concentration schon zu vielen Zwecken verwendet werden; um die concentrirte Säure darzustellen, muss das weitere Eindampfen in Gefässen aus Glas oder Platin geschehen, da die starke Säure das Blei angreift; es destillirt hierbei verdünnte Säure, die man in die Bleipfannen zurückbringt, und man setzt das Erhitzen fort, bis die rückständige Säure das specifische Gewicht 1,8 erlangt hat. Dieses im Handel unter dem Namen englische Schwefelsäure vorkommende Rohproduct ist noch nicht wasserfrei und enthält gewöhnlich Blei, Oxide des Stickstoffs und häufig auch Arsen. Um daraus reine Schwefelsäure zu erhalten, muss dieselbe destillirt werden; verdünnte Säure destillirt zuerst, und wenn der Siedepunkt auf 338° gestiegen ist, destillirt concentrirte Schwefelsäure; dieselbe hat bei 0° das specifische Gewicht 1,854, ist aber noch nicht ganz wasserfrei, sondern enthält 98,5 Proc. $H_2SO_4$. Kühlt man dieselbe stark ab, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche aus der reinen Verbindung $H_2SO_4$ bestehen; dieselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sondern beim Erhitzen entweicht erst eine kleine Menge Schwefeltrioxid und dann destillirt bei 338° die 98,5 Proc. haltige Säure.

---

*) Fehlt es in der Bleikammer an Wasserdampf, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, $SO_2\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}$, eine feste, in weissen Krystallen auftretende Verbindung, welche von Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickoxid zerlegt wird.

Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Verwandtschaft zu Wasser und absorbirt sehr rasch den Wasserdampf der Luft, weshalb sie als Trockenmittel, besonders für Gase, häufige Verwendung findet. Mit Wasser mischt sich dieselbe unter starkem Erhitzen, und man darf beide Flüssigkeiten nur allmälig zusammenbringen, da sonst die Vereinigung mit explosionsähnlicher Heftigkeit vor sich gehen würde. Ein Molecül Schwefelsäure verbindet sich mit einem Molecül Wasser zu der Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$, welche bei $+ 7^0$ zu rhombischen Krystallen erstarrt. Die grosse Verwandtschaft, welche die concentrirte Säure zu Wasser hat, bewirkt, dass dieselbe vielen organischen Stoffen Sauerstoff und Wasserstoff entzieht und damit Wasser bildet; hierauf beruht, wie schon früher erwähnt, die Darstellung von Kohlenoxid aus Oxalsäure und Ameisensäure und die von Aethylen aus Alkohol; aus demselben Grunde werden Holz und Zucker durch die concentrirte Säure verkohlt.

Leitet man den Dampf der Schwefelsäure über rothglühende Ziegelsteine, so zerfällt dieselbe in Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser; man benutzt diese Zersetzung, um Sauerstoff auf billige Weise im Grossen darzustellen; das Gasgemisch wird durch Wasser geleitet, welches das Schwefeldioxid auflöst, das man in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure verwandeln kann, und reiner Sauerstoff entweicht.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, d. h. sie enthält 2 Atome Wasserstoff, welche durch Metalle ersetzt werden können; unter den Salzen der Schwefelsäure oder den Sulfaten zeichnen sich Bariumsulfat und Bleisulfat dadurch aus, dass sie in Wasser und Säuren unlöslich sind, und man benutzt deshalb lösliche Barium- oder Bleisalze, um die Gegenwart von Schwefelsäure oder von einem Sulfat in einer Flüssigkeit nachzuweisen; giesst man z. B. in höchst verdünnte Schwefelsäure einige Tropfen einer Lösung von Bariumchlorid, so entsteht augenblicklich eine weisse Trübung, indem durch doppelte Zersetzung Wasserstoffchlorid und unlösliches Bariumsulfat entstehen:



$$H_2SO_4 + BaCl_2 = 2HCl + BaSO_4.$$

### Unterschweflige Säure: $H_2S_2O_3$.

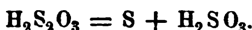
Kocht man eine Lösung von Natriumsulfid mit Schwefelblumen oder leitet man Schwefeldioxid in eine Lösung von

Natriumsulfid und Natriumhydroxid, so bildet sich Natriumhyposulfit:



$$2\,Na_2S + 2\,NaOH + 4\,SO_2 = 3\,Na_2S_2O_3 + H_2O.$$

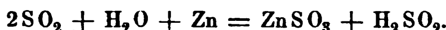
Dieses unter dem Namen unterschwefligsaures Natron bekannte Salz wird in der Photographie zum Fixiren der Bilder benutzt, indem es die Eigenschaft hat, die unlöslichen Silberverbindungen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, aufzulösen. Bringt man eine stärkere Säure zu einer Lösung dieser Verbindung, so wird unterschweflige Säure frei; dieselbe zersetzt sich nach wenigen Augenblicken in Schwefel, der sich als feines Pulver ausscheidet, und in schweflige Säure:



$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3.$$

## Hydroschweflige Säure: $H_2SO_2$.

Diese Verbindung bildet sich, wenn man eine wässerige Lösung von schwefliger Säure mit Zink zusammenbringt:



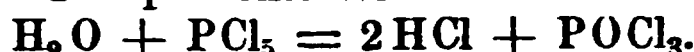
$$2\,SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2SO_2.$$

Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche noch stärker reducirend wirkt als Schwefeldioxid und Pflanzenfarbstoffe sofort entfärbt; die hydroschweflige Säure ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche sich rasch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Ihre Salze sind in trockenem Zustande beständig; im Feuchten oxidiren sie sich in der Luft schnell zu Sulfiden und in wässeriger Lösung verwandeln sie sich bald unter Austritt von Wasser zu Hyposulfiten.

---

Schwefeldioxid verbindet sich nicht nur direct mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid, sondern auch mit Chlor und bildet die Verbindung $SO_2Cl_2$. Ebenso wie sich Schwefeltrioxid mit einem Molecül Wasser zu Schwefelsäure vereinigt, verbindet es sich auch mit einem Molecül Chlorwasserstoff zu $SO_3HCl$. Diese Verbindungen sind deshalb von Interesse, da sie auch aus der Schwefelsäure durch eine Reaction entstehen, welche für viele Körper gültig ist, die man, wie die Säuren, als Wasser betrachten kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch eine Atomgruppe, ein zusammengesetztes Radical, vertreten ist. Bringt man Wasser mit einer Verbindung von Chlor und Phosphor,

dem Phosphorpentachlorid, $PCl_5$, zusammen, so entstehen Wasserstoffchlorid und Phosphoroxichlorid:



$$H_2O + PCl_5 = 2HCl + POCl_3.$$

Lässt man Phosphorpentachlorid auf concentrirte Schwefelsäure einwirken, so geht die Reaction in zwei Stadien vor sich:

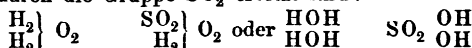


1. $H_2SO_4 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + HClSO_3.$



2. $HClSO_3 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + Cl_2SO_2.$

Der Vorgang ist also, dass der Schwefelsäure bei jeder Reaction 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff entzogen wird und dafür Chlor eintritt; die Atomgruppe OH wird demnach durch Chlor ersetzt. Wir können aber die Schwefelsäure auffassen als 2 Molecüle Wasser, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch die Gruppe $SO_2$ ersetzt sind:



$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} \qquad SO_2 \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Nach der letzteren Schreibweise, die für Darstellung vieler Reactionen grosse Vorzüge bietet, lassen sich die von dem Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid abgeleiteten Verbindungen leicht übersichtlich zusammenstellen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SO_2$ | $SO_2 \{ O$ | $SO_2 \begin{cases}H\\OH\end{cases}$ | $SO_2 \begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ |
| Schwefeldioxid | Schwefeltrioxid | Schweflige Säure | Schwefelsäure |
| $SO_2 \begin{cases}OH\\SH\end{cases}$ | $SO_2 \begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$ | $SO_2 \begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ | $SO_2 \begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$ |
| Unterschweflige Säure | Chlorhydrosulfat | Sulfurylchlorid | Bleikammerkrystalle. |

---

## Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid: $H_2S$. — Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Wasserstoffdisulfid: $H_2S_2$. — Moleculargewicht 66.

### 1. Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid: $H_2S$.

Diese Verbindung bildet sich, wenn man Wasserstoff durch kochenden Schwefel leitet; leichter aber erhält man sie, indem man in gewissen Schwefelmetallen das Metall durch Wasserstoff ersetzt; bringt man zu Eisensulfid verdünnte Schwefelsäure, so erhält man Eisensulfat und Schwefelwasserstoff:



$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

**Zur Darstellung dieses Gases benutzt man einen Apparat, wie ihn Fig. 30 darstellt. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses**

Fig. 30.



Gas, welches stark und unangenehm nach faulen Eiern riecht (es ist in denselben enthalten). Angezündet verbrennt es mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid und Wasser; es ist giftig und wirkt schon in kleiner Menge mit viel Luft verdünnt schädlich auf die Gesundheit. In Wasser ist es ziemlich löslich; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0° 4,37 Raumtheile und bei 15° 3,23 Raumtheile des Gases; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Verbindung. Auf — 74° abgekühlt oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 17 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche bei — 85° zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt. Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in vulcanischen Gasen und in Wasser gelöst in den sogenannten Schwefelquellen; es bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe, wie Eiweiss, und durch Desoxidation von Sulfaten in Gegenwart von faulender organischer Materie. Die Zusammensetzung des Gases lässt sich dadurch ermitteln, dass man dünnes Zinnblech (Stanniol) in einem gemessenen Volum erhitzt, wobei sich Zinnsulfid bildet und der Wasserstoff frei wird, welcher denselben Raum einnimmt wie das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Schwefelwasserstoff oder 34 Gewichtstheile bestehen demnach aus 2 Raumtheilen oder 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Schwefeldampf, dessen Gewicht 32 ist. Bringt man in das Gas einen Platindraht, welcher durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt ist so wird es ebenfalls in

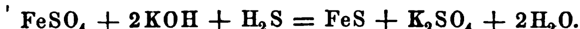
Schwefel, welcher sich niederschlägt, und in Wasserstoff zerlegt, und es lässt sich die Zusammensetzung auch auf diese Weise feststellen.

Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Reagens und Scheidungsmittel für Metalle, welche man damit in verschiedene Gruppen trennen kann. Leitet man das Gas in die Lösung eines Kupfersalzes, zu der man einige Tropfen Salzsäure gesetzt hat, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid, und das Kupfer wird, wenn man hinlänglich Gas einleitet, vollständig aus der Lösung entfernt:



$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Thut man dasselbe mit einer Lösung eines Eisensalzes, so tritt keine Veränderung ein; Eisensulfid kann nicht in Gegenwart einer Säure bestehen, wie wir bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffes gesehen haben; setzt man aber Alkali hinzu, so scheidet sich Eisensulfid aus, indem die freie Säure neutralisirt wird:

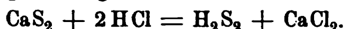


$$FeSO_4 + 2KOH + H_2S = FeS + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Wie das Kupfer verhalten sich einige andere Metalle, deren Sulfide von Säuren nicht angegriffen werden; eine zweite Gruppe giebt, wie das Eisen, Sulfide, welche in Wasser unlöslich sind, aber von Säuren zersetzt werden, und eine dritte Gruppe von Metallen bildet Sulfide, welche in Wasser löslich sind, und in deren Salzlösungen Schwefelwasserstoff demnach keinen Niederschlag erzeugt. Viele der unlöslichen Sulfide zeichnen sich durch charakteristische Färbungen aus, und Schwefelwasserstoff wird nicht bloss als Scheidungsmittel für diese drei Gruppen, sondern auch als Erkennungsmittel für einzelne Metalle benutzt.

## Wasserstoffdisulfid: $H_2S_2$.

Giesst man eine Lösung von Calciumdisulfid, $CaS_2$, tropfenweise in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich Wasserstoffdisulfid als schwere ölige Flüssigkeit aus:



$$CaS_2 + 2HCl = H_2S_2 + CaCl_2.$$

Diese Verbindung besitzt einen eigenthümlichen reizenden Geruch; bleicht organische Farbstoffe und zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen in Schwefelwasserstoff und Schwefel, und schliesst sich in diesen Eigenschaften dem Wasserstoffdioxid an.

## Schwefelkohlenstoff oder Kohlendisulfid: $CS_2$.

**Moleculargewicht 76. — Dichte 38.**

Diese Verbindung entsteht, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet; man erhält so eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche sehr unangenehm riecht. Dieser Geruch rührt von einer Beimischung her und verschwindet, wenn man die rohe Verbindung mit Wasser in einem verschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt. Der reine Schwefelkohlenstoff riecht eigenthümlich ätherisch und kocht bei 43,5°; treibt man einen kräftigen Luftstrom über die abgekühlte Flüssigkeit, so wird durch das rasche Verdunsten so viel Wärme gebunden, dass ein Theil zu einer festen, weissen, blumenkohlähnlichen Masse erstarrt, welche bei — 12° schmilzt.

Schwefelkohlenstoff ist in Wasser unlöslich und hat bei 0° das specifische Gewicht 1,272; er ist ausserordentlich leicht entzündlich; sein mit Luft gemengter Dampf entzündet sich schon bei 149°. Lässt man einige Tropfen in einem mit Stickoxid gefüllten Gefässe verdunsten und bringt dieses Gasgemenge mit einem brennenden Körper zusammen, so verbrennt es unter schwacher Explosion mit einem glänzend blauen Lichte.

Man gewinnt diesen Körper fabrikmässig, und benutzt ihn als vortreffliches Lösungsmittel für Harze, fette Oele, Kautschuk, Schwefel, Phosphor u. s. w. Sein Dampf, eingeathmet, erzeugt Schwindel, Congestionen und heftiges Erbrechen; wegen dieser giftigen Eigenschaften, als auch seiner leichten Entzündlichkeit halber, ist beim Gebrauch grösserer Menge die höchste Vorsicht zu beobachten.

---

Die Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Kohlenstoff haben grosse Analogie mit den Oxiden dieser Elemente nicht bloss in ihrer Zusammensetzung wie:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser, $H_2O$ | und | Wasserstoffsulfid, $H_2S$ |
| Wasserstoffdioxid, $H_2O_2$ | „ | Wasserstoffdisulfid, $H_2S_2$ |
| Kohlendioxid, $CO_2$ | „ | Kohlendisulfid, $CS_2$, |

sondern auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie viel Uebereinstimmung, und dasselbe gilt für viele andere Oxide und Sulfide.

Schwefel verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe; leitet man Chlorgas über geschmolzenen Schwefel, so bilden sich die Verbindungen $Cl_2S_2$ und $Cl_2S$; beide sind flüssig; die erstere kocht bei 138°; die zweite ist nicht flüchtig, sondern zerfällt beim Erhitzen in $Cl_2S_2$ und $Cl_2$.

---

## Selen *).

Atomgewicht 79,5 = Se. — Dichte des Dampfes 79,5.

Selen ist ein seltenes Element, welches grosse Aehnlichkeit mit Schwefel hat und im freien Zustande sowohl als mit Metallen verbunden, besonders als Bleiselenid, $PbSe_2$, vorkommt; es wurde von Berzelius entdeckt, der es in schwedischen Eisenkiesen auffand. Wie Schwefel existirt es in verschiedenen allotropischen Formen; wird geschmolzenes Selen rasch erkaltet, so bildet es eine dunkelbraune, glasige Masse, welche in dünnen Schichten roth durchscheinend ist und einen muscheligen Bruch hat; bei sehr langsamem Erkalten wird es krystallinisch und bleigrau metallisch glänzend; aus Kohlendisulfid krystallisirt es in monoklinischen Prismen; im feinvertheilten Zustand, wie es sich aus manchen Verbindungen ausscheidet, erscheint es als ein ziegelrothes Pulver. Es schmilzt bei 217°, geräth etwas unter Rothglühhitze zum Sieden und bildet einen dunkelgelben Dampf. An der Luft verbrennt es mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch, der an faulen Kohl erinnert, und welcher einem noch nicht näher untersuchten Oxide angehört.

Selendioxid, $SO_2$, entsteht durch Verbrennen von Selen in Luft oder Sauerstoff und bildet weisse Krystalle; dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Selen mit Salpetersäure behandelt. Selendioxid löst sich in Wasser zu seleniger Säure, $H_2SeO_3$, welche eine den Sulfiten sehr ähnliche Reihe von Salzen, die Selenite, bildet. Leitet man Schwefeldioxid in eine wässerige Lösung von seleniger Säure, so bildet sich Schwefelsäure, und Selen wird als rothes Pulver ausgeschieden:



$$H_2SeO_3 + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + Se.$$

---

*) Von Σελήνη, der Mond.

Selensäure, $H_2SeO_4$, wird erhalten, wenn man ein selenigsaures Salz mit Salpeter schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser löst und die Lösung eines Bleisalzes hinzusetzt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von Bleiselenat, welcher in Wasser unlöslich ist. Schwefelwasserstoff zersetzt dasselbe und giebt Selensäure und Bleisulfid. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem unlöslichen Bleisulfid ab, verdampft und erhält so die Selensäure als eine der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Selendioxid, Sauerstoff und Wasser zerfällt; die Salze derselben, die Selenate, haben die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Sulfaten.

Selenwasserstoff: $H_2Se$. Dieses Gas wird ähnlich dem Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Selenid erhalten; es ist farblos, brennbar, besitzt einen sehr widerlichen Geruch und ist giftig. Aus Lösungen vieler Metallsalze fällt es in Wasser unlösliche Selenide.

---

## Tellur *).

Atomgewicht 128 = Te. — Dichte des Dampfes 128.

Dieses seltene Element findet sich sowohl im freien Zustande als mit Metallen, Gold, Silber, Blei u. s. w. verbunden, besonders in Siebenbürgen. Es ist silberweiss, metallglänzend, hat das specifische Gewicht 6,25, schmilzt gegen 500° und kann bei Weissglühhitze in einem Wasserstoffstrome verflüchtigt werden. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxid, $TeO_2$, ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich in Wasser zu telluriger Säure löst, $H_2TeO_3$, der eine Reihe von Salzen, die Tellurite genannt werden, entsprechen. Schmilzt man Tellur oder ein Tellurit mit Salpeter, so entsteht Kaliumtellurat, $K_2TeO_4$. Die Tellursäure, welche man daraus darstellen kann, bildet grosse, wasserhaltige Krystalle, $H_2TeO_4 + 2H_2O$, die an der Luft das Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver von wasserfreier Tellursäure zerfallen, welches beim Erhitzen in Tellurtrioxid, $TeO_3$, und Wasser zerlegt wird. Tellurwasserstoff, $TeH_2$, ist ein farbloses

*) Von *Tellus*, die Erde.

Gas, welches durch Einwirkung von Säuren auf Eisentellurid entsteht, wie Schwefelwasserstoff riecht und ein demselben ganz analoges Verhalten gegen Metallsalze zeigt.

---

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe von Elementen, welche sich dadurch charakterisirt, dass 1 Atom eines jeden der Glieder sich mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt, die Verbindungen $H_2O$, $H_2S$, $H_2Se$, $H_2Te$ bildend.

Die drei letzten Elemente zeigen dieselbe Abstufung in ihren physikalischen Eigenschaften wie Chlor, Brom und Jod. Das Mittel der Atomgewichte von Schwefel und Tellur ist nahezu gleich dem Atomgewichte des Selens, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, wie specifisches Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt, die Mitte zwischen den beiden anderen hält.

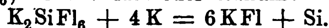
---

## Silicium (Kiesel).

Atomgewicht: 28 = Si.

Das Silicium ist das nächst dem Sauerstoffe am häufigsten vorkommende Element und bildet einen der Hauptbestandtheile der Erdkruste. Es findet sich nicht im freien Zustande, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde, Siliciumdioxid, $SiO_2$, welches im reinen Zustande als Bergkrystall, Quarz, Feuerstein und als Gemengtheil vieler Felsarten auftritt, und welches mit Metalloxiden (dem Kohlendioxid ähnlich) eine Reihe von Salzen, Silicate genannt, bildet, welche den Hauptbestandtheil vieler Felsarten, besonders der krystallinischen Gesteine ausmachen.

Um reines Silicium darzustellen, erhitzt man Kieselfluorkalium, $K_2SiFl_6$, mit Natrium oder Kalium:



$$K_2SiFl_6 + 4K = 6KFl + Si.$$

Es findet eine heftige Reaction statt; nach dem Erkalten bringt man die Masse in Wasser, welches das Kaliumfluorid auflöst und Silicum in Form eines amorphen braunen Pulvers zurücklässt, welches an der Luft erhitzt zu Siliciumdioxid verbrennt. Erhitzt man es unter Luftabschluss zum starken Glühen,

so wird es dichter und verwandelt sich in eine graphitähnliche Masse. Setzt man bei Darstellung des Siliciums der Masse Zink zu, so löst sich das erstere in dem geschmolzenen Metall und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus, die man durch Behandeln mit verdünnten Säuren leicht vom Zink trennen kann. Krystallisirtes Silicium bildet glänzend stahlgraue Krystalle, welche Glas ritzen, das specifische Gewicht 2,49 haben, und welche bei einer Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkte von Gusseisen und dem von Stahl liegt, schmelzen.

## Siliciumdioxid oder Kieselerde, $SiO_2$.

Moleculargewicht 60.

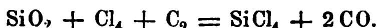
Die Kieselerde ist in der Natur sehr verbreitet und als Mineral unter dem Namen Quarz bekannt, welcher in hexagonalen Krystallen auftritt und sich in mehrfachen Abänderungen findet (Bergkrystall, Chalcedon, Achat, Feuerstein u. s. w.). Siliciumdioxid bildet ferner den Hauptbestandtheil des Sandsteines, des Quarzsandes u. s. w. Die krystallisirte Kieselerde hat das specifische Gewicht 2,6, ist unlöslich in Wasser und allen Säuren, mit Ausnahme von Fluorwasserstoff, und schmilzt nur im Knallgasgebläse zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. Mischt man feingepulverten Quarz oder weissen Sand mit dem vierfachen Gewichte von Natriumcarbonat und erhitzt das Gemisch zum heftigen Glühen, so schmilzt es unter Entweichen von Kohlendioxid zu einer glasartigen Masse von Natriumsilicat, welche im kochenden Wasser löslich ist (Wasserglas); setzt man Chlorwasserstoff zu dieser Lösung, so wird Kieselsäure oder Hydrosilicat, $H_4SiO_4$, frei, welches sich zum Theil als gallertartige Masse ausscheidet, zum Theil in Wasser gelöst bleibt. Bringt man diese Lösung in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht und lässt dasselbe auf einer grossen Menge von Wasser schwimmen, so gehen Natriumchlorid und überschüssige Salzsäure in das äussere Wasser über, und eine klare Lösung von reiner Kieselsäure bleibt zurück, welche man durch Eindampfen concentriren kann, bis der Gehalt von Kieselsäure auf 14 Procent gestiegen ist. Diese Lösung gesteht nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Man bezeichnet diese Trennung mit dem Namen Dialyse; dieselbe beruht darauf, dass das Pergamentpapier alle in Lösung befindlichen krystallinischen Verbindungen (Krystalloïde) durchlässt, amorphen, gallert-

artigen Körpern (Colloïde), wie Gummi, Leim u. s. w., den Durchgang aber nicht gestattet. Die gallertartige Kieselsäure hinterlässt beim Trocknen ein feines, weisses Pulver von amorphem Siliciumdioxid, welches in Wasser unlöslich ist und das specifische Gewicht 2,3 hat. Künstlich dargestellte Silicate finden eine ausgebreitete Anwendung; die wichtigsten derselben sind Wasserglas, Glas, Porzellan u. s. w.

Siliciumwasserstoff, $SiH_4$, bildet sich, wenn Siliciummagnesium mit Salzsäure behandelt wird; es ist ein farbloses Gas, das an der Luft sich schon bei ganz gelindem Erwärmen entzündet und mit weisser Flamme zu Wasser und Siliciumdioxid verbrennt, welches letztere sich in ringförmigen Nebeln abscheidet.

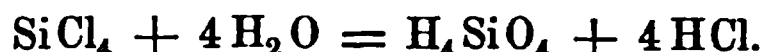
## Siliciumchlorid: $SiCl_4$.

Diese Verbindung entsteht, wenn Silicium in Chlorgas erhitzt wird; man stellt sie gewöhnlich dar, indem man trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemisch von feinvertheiltem Siliciumdioxid und Holzkohle leitet; Chlor wirkt auf Siliciumdioxid allein nicht ein, aber in Gegenwart von Kohlenstoff bildet sich Siliciumchlorid und Kohlenoxid:



$$SiO_2 + Cl_4 + C_2 = SiCl_4 + 2\,CO.$$

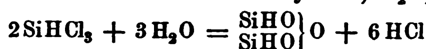
Der Apparat Fig. 31 dient zur Darstellung dieser Verbindung; das Chlorgas wird durch Schwefelsäure geleitet, um es vollständig zu trocknen, und kommt dann in der Porcellanröhre, die in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt ist, mit dem Gemenge von Siliciumdioxid und Kohle in Berührung; das gebildete Siliciumchlorid verflüchtigt sich und wird in der gekühlten U-förmigen Röhre condensirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 59° siedet und das specifische Gewicht 1,52 hat. Von Wasser wird es zu Wasserstoffchlorid und Kieselsäure zersetzt:



$$SiCl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 4\,HCl.$$

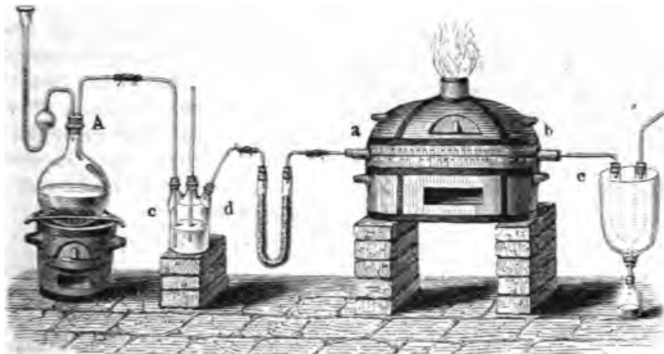
Leitet man trocknen Chlorwasserstoff über erwärmtes Silicium, so bildet sich neben Siliciumchlorid eine demselben ähnliche, aber schon bei 36° siedende Flüssigkeit, $SiHCl_3$, welche man Siliciumchloroform genannt hat, da ihre Constitution ganz ähnlich der von Chloroform ist. Dieser Körper ist äusserst entzündlich und verbrennt mit schwach leuchtender, grüner Flamme unter Ausstossen von dichten Wolken von Sili-

ciumdioxid. Von Wasser wird es leicht zersetzt; ist dasselbe durch Eis abgekühlt, so bildet sich ein weisses Pulver, das sogenannte Siliciumameisensäureanhydrid, $Si_2H_2O_3$:

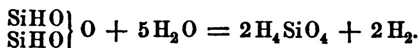


$$2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = \left.\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right\}O + 6\,HCl$$

Fig. 31.




Dasselbe ist ein sehr unbeständiger Körper, der in Gegenwart von Wasser schon bei gelindem Erwärmen Zersetzung erleidet, wobei unter Entweichen von Wasserstoff Kieselsäure entsteht:



$$\left.\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right\}O + 5\,H_2O = 2\,H_4SiO_4 + 2\,H_2.$$

Wird der Dampf von Siliciumchlorid durch eine mit Feldspathstücken gefüllte und bis nahe zum Schmelzpunkt des Feldspathes erhitzte Porcellanröhre geleitet, so entsteht Siliciumoxychlorid $\left.\begin{matrix}Si\,Cl_3\\Si\,Cl_3\end{matrix}\right\}O$, eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 139° siedet und die sich mit Wasser zu Salzsäure und Kieselsäure umsetzt. Bei dieser Reaction giebt der Feldspath Sauerstoff ab und das austretende Chlor verbindet sich mit dem Kalium des Minerals zu Kaliumchlorid.

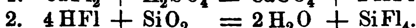
## Siliciumfluorid: $SiFl_4$.

Dieses Gas bildet sich, wenn Wasserstofffluorid mit Siliciumdioxid oder einem Silicat in Berührung kommt, und auf dieser Reaction beruht es, dass Fluorwasserstoff Glas ätzt. Zur Dar-

stellung erhitzt man gleiche Gewichtstheile von feingepulvertem Flussspath und weissem Sand mit 8 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure; es bildet sich erst Fluorwasserstoff, welcher dann auf die Kieselerde einwirkt:

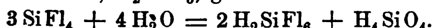


$$1.\quad CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl$$



$$2.\quad 4\,HFl + SiO_2 = 2\,H_2O + SiFl_4.$$

Das gebildete Wasser wird von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten, und das Siliciumfluorid entweicht als ein farbloses Gas, welches weder brennbar ist noch Verbrennung unterhält und durch starke Abkühlung oder unter Druck sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet; es muss über Quecksilber aufgefangen werden, da es sich mit Wasser augenblicklich zersetzt unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure und einer eigenthümlichen Säure, welche Kieselfluorwasserstoffsäure, $H_2SiFl_6$, genannt wird:



$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiFl_6 + H_4SiO_4.$$

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer; beim Eindampfen tritt Zersetzung ein, wobei Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid entweichen. Kieselfluorkalium und Kieselfluorbarium sind unlöslich in Wasser; hieraus beruht die Anwendung der Säure zur Darstellung von Chlorsäure und als Scheidungsmittel.

---

## Bor.

Atomgewicht 11 = B.

Das Bor findet sich in der Natur als Borsäure und als Natriumborat oder Borax. Erhitzt man Bortrioxid, $B_2O_3$, mit Natrium, so erhält man reines Bor als ein amorphes, grünbraunes Pulver; dasselbe löst sich in geschmolzenem Aluminium auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in beinahe farblosen octaëdrischen Krystallen aus, welche diamantglänzend und so hart sind, dass sie den Rubin ritzen; das specifische Gewicht derselben ist 2,68. In einigen dieser Krystalle hat man einen Gehalt an Kohlenstoff gefunden, welcher in der Form von Diamant darin enthalten sein muss, so dass Kohlenstoff in der Diamantmodification künstlich erzeugt worden ist.

Bor verbrennt beim starken Erhitzen in Sauerstoff zu Bortrioxid und in Chlor zu Bortrichlorid; es ist eines der wenigen Elemente, die sich direct mit Stickstoff verbinden; bei Rothglühhitze absorbirt es dieses Gas unter Lichtentwickelung.

## Borsäure: $H_3BO_3$.

Diese Verbindung kommt im freien Zustande in vulcanischen Kratern vor, auf der Insel Volcano in den Liparen, in Californien, besonders aber in den Maremmen von Toscana, wo aus alten vulcanischen Erdspalten fortwährend Ströme von Gasen und Wasserdampf ausströmen, welche *suffioni* genannt werden und in denen kleine Mengen von Borsäure enthalten sind, welche sich in den durch Condensation des Wasserdampfes gebildeten Lagunen verdichten. Diese Lösung wird concentrirt durch Eindampfen in flachen Gefässen, welche durch die heissen Dampfströme erwärmt werden, bis die Borsäure auskrystallisirt. Aus Toscana werden jährlich gegen 40,000 Centner der rohen Säure in den Handel gebracht.

Natriumborat findet sich als Mineral in Tibet und in Californien unter dem Namen Tinkal oder Borax. Um reine Borsäure darzustellen, zersetzt man eine heisse Lösung von Natriumborat mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich Borsäure krystallisirt aus, in Form von farblosen Blättchen, welche sich fettig anfühlen und wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; Borsäure löst sich in Weingeist, und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme; dieselbe Färbung ertheilt die Säure der Löthrohrflamme. Beim Erhitzen verliert die Borsäure Wasser und schmilzt bei Rothgluth zu einer glasigen Masse von Bortrioxid oder Borsäureanhydrid, $B_2O_3$. Die Borsäure kann durch die grüne Flammenfärbung erkannt werden und daran, dass ihre Lösung gelbes Curcumapapier bräunt und Lackmuspapier schwach röthet. Die Alkalien haben ebenfalls die Eigenschaft, Curcumapapier zu bräunen; Säuren stellen die gelbe Farbe des von Alkalien veränderten wieder her, während das von Borsäure gefärbte unverändert bleibt.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, es ist schwierig, allen Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen, und die meisten Salze müssen als Verbindungen von Borsäure mit Boraten betrachtet werden.

Bor verbindet sich mit Chlor zu Bortrichlorid, $BCl_3$, und mit Fluor zu Bortrifluorid, $BFl_3$; man stellt diese Verbindungen auf dieselbe Weise dar, wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, mit welchen sie grosse Aehnlichkeit zeigen, trotz der etwas verschiedenen chemischen Constitution. Das Bortrifluorid ist ein Gas, welches sich mit Wasser in Borsäure und Borfluorwasserstoff, $HBFl_4$, umsetzt.

## Phosphor.

Atomgewicht 31 = P. — Dichte des Dampfes 62.

Der Phosphor kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern hauptsächlich als Calciumphosphat (phosphorsaurer Kalk) vor; im Mineralreich im Apatit und Phosphorit, in den Pflanzen vorzugsweise in den Samen; im Thierreiche bildet diese Verbindung den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes. Kleine Mengen von Calciumphosphat finden sich in den ältesten krystallinischen Gesteinen, durch deren Verwitterung fruchtbarer Boden gebildet wird, aus welchem die Pflanzen es aufnehmen, und von den Pflanzen gelangt es in das Thierreich; Phosphor ist ferner ein nothwendiger Bestandtheil des Gehirns und Rückenmarks. Der Phosphor wurde 1669 zufällig von Brandt in Hamburg entdeckt, der ihn aus Urin darstellte, welcher immer Phosphate enthält; aber erst 1769 zeigte Scheele, dass dieses Element in den Knochen enthalten ist, und untersuchte die Eigenschaften desselben genauer.

Zur Darstellung des Phosphors werden 3 Theile Knochenasche mit 2 Theilen Schwefelsäure und 15 bis 20 Theilen Wasser gemischt; es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gyps) und eine Lösung von Calciumhydrophosphat (saurer phosphorsaurer Kalk), welche klar abgegossen wird. Man verdampft dieselbe zur Syrupsdicke, mengt sie innig mit Holzkohlenpulver, trocknet und erhitzt die trockne Masse in Thonretorten, deren Hals in Wasser taucht; die Hälfte des Phosphors wird frei, verflüchtigt sich und sammelt sich unter dem Wasser an; dabei entweicht Kohlenoxid und in der Retorte bleibt Calciumpyrophosphat zurück. Der so erhaltene rohe Phosphor wird gereinigt, indem man ihn unter Wasser schmilzt, die geschmolzene Masse durch Leder presst, um Kohletheilchen u. s. w. zurückzuhalten, und in Stangen gegossen in den Handel gebracht. Seine Hauptverwendung findet derselbe in der Anfertigung der Zündhölzer.

Phosphor ist ein schwachgelblicher, halbdurchsichtiger, fester Körper, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, in der Kälte spröde. Das specifische Gewicht ist 1,83; er schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit, kocht bei 290° und bildet einen farblosen Dampf. An der Luft giebt er weisse Dämpfe aus, die einen eigenen knoblauchartigen Geruch haben und im Dunkeln leuchten (φῶς, Licht, φέρω, ich trage); der Phosphor oxidirt sich dabei zu phosphoriger Säure. An der Luft entzündet er sich, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorpentoxid,

$P_2O_5$, diese Entzündung wird durch gelinde Reibung und selbst durch die Wärme der Hand herbeigeführt, weshalb man sehr vorsichtig damit umgehen muss und ihn am besten immer unter Wasser in Stücke schneidet. Wegen seiner leichten Oxidirbarkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden, in welchem er unlöslich ist; in Oelen löst er sich, besonders reichlieh aber in Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung in diamantglänzenden Krystallen des regelmässigen Systems.

Erhitzt man den gelben Phosphor mehrere Stunden auf 240° in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch darauf einwirkt (wie Kohlensäure oder Wasserstoff), so erleidet er eine merkwürdige Veränderung; er verwandelt sich in eine dunkelrothe, undurchsichtige Masse, welche genau so viel wiegt, als der angewandte gelbe Phosphor. Man nennt diese allotropische Modification rothen oder amorphen Phosphor. Der rothe Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, oxidirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 260°, bei welcher Temperatur er sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt. Das specifische Gewicht der amorphen Form ist 2,14.

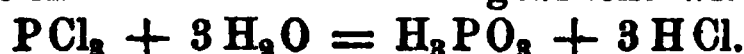
Erhitzt man ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor in einer trocknen Glasröhre mit einer Spur Jod, so verbinden sich dieselben, das Phosphorjodid verflüchtigt sich und der überschüssige Phosphor wird dabei in die rothe Modification übergeführt.

Schmilzt man den amorphen Phosphor mit Blei in eine Glasröhre ein, und erhitzt dieselbe stark, so löst sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in dunkel metallglänzenden Krystallen aus, die das specifische Gewicht 2,34 haben.

Phosphor bildet zwei Oxide, das Phosphortrioxid, $P_2O_3$, und das Phosphorpentoxid, $P_2O_5$.

### Phosphortrioxid, $P_2O_3$, und Phosphorige Säure, $H_3PO_3$.

Wenn Phosphor bei beschränktem Luftzutritt erhitzt wird, so verbrennt er mit fahler Flamme zu Phosphortrioxid, einem weissen amorphen Pulver, welches sich an der Luft entzündet und sich mit Heftigkeit mit Wasser zu phosphoriger Säure oder $H_3PO_3$, umsetzt. Diese Säure bildet sich ebenfalls, wenn Phosphor sich an feuchter Luft langsam oxidirt, und wenn Phosphortrichlorid mit Wasser zusammengebracht wird:



$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

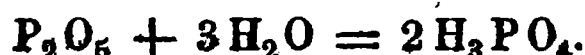
Wird diese Lösung verdampft, so entweicht Salzsäure und beim Erkalten scheidet sich die phosphorige Säure in Krystallen aus; dieselbe ist zweibasisch, d. h. von den drei Wasserstoffatomen lassen sich nur zwei durch Metalle ersetzen und wie alle zwei basischen Säuren bildet dieselbe zwei Reihen von Salzen.

### Phosphorpentoxid oder Phosphorsäureanhydrid: $P_2O_5$.

Dieses Oxid, welches immer entsteht, wenn Phosphor in überschüssigem Sauerstoff verbrennt, ist ein weisses, leichtes, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigt und in einer Probirröhre sublimirt werden kann. Um dasselbe darzustellen, verbrennt man Phosphorstückchen in einer kleinen Metallschale, die in die Mitte eines grossen trocknen Glasballons aufgehängt ist, und bläst mittelst eines Blasebalges Luft ein; das weisse Pulver fällt zu Boden und lässt sich, wenn die Operation beendigt ist, leicht herausschütteln. Phosphorpentoxid ist äusserst hygroskopisch, d. h. es zieht mit grosser Begierde den Wasserdampf der Luft an und zerfliesst zu Phosphorsäure, $H_3PO_4$, weshalb es als vortreffliches Trockenmittel für Gase häufig im Laboratorium Verwendung findet.

### Dreibasische Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure: $H_3PO_4$.

Phosphorpentoxid löst sich in Wasser unter starker Erwärmung und mit zischendem Geräusch auf; kocht man diese Lösung, so enthält sie Phosphorsäure, welche beim Eindampfen zur Syrupsdicke und Erkalten in zerfliesslichen Krystallen erhalten wird:



$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird; derselbe löst sich allmälig unter Entwickelung rother Dämpfe, aus den Oxiden des Stickstoffs bestehend, auf. Kocht man diese Lösung, so entweicht die überschüssige Salpetersäure und eine farblose Lösung von Phosphorsäure bleibt zurück. Das entsprechende Calciumsalz, $Ca_3\begin{cases}PO_4\\PO_4\end{cases}$, welches in der Knochenasche und verschiedenen Mineralien vorkommt, bildet die Hauptquelle für alle Phosphorverbindungen. Behandelt man dasselbe mit Schwefelsäure, dampft die erhaltene Lösung

ein und wiederholt diese Operation verschiedene Male, so scheidet sich nach und nach alles Calcium in Form von Gyps aus und man erhält eine Lösung von Phosphorsäure; setzt man zu dieser Lösung Natriumcarbonat, so entweicht Kohlendioxid und die Flüssigkeit enthält, sobald sie Lackmuspapier nicht mehr röthet, das Salz $\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$, welches beim Eindampfen in grossen, wasserhellen Prismen krystallisirt; die Krystalle enthalten 12 Molecüle Krystallwasser, $\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4 + 12H_2O$. Dieses Hydro-Dinatriumphosphat ist das unter dem Namen phosphorsaures Natron im Handel vorkommende Salz. Setzt man zu einer Lösung desselben Aetznatron, so erhält man beim Verdampfen kleine Nadeln von normalem Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$. Mischt man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats mit einer Lösung von Phosphorsäure, so bildet sich Dihydro-Natriumphosphat, $\left.\begin{matrix}H\\H\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$ (saures phosphorsaures Natron oder Natriumsuperphosphat). Man kann also in der dreibasischen Phosphorsäure ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Natrium ersetzen und erhält so die folgende Reihe von Phosphaten:

| | |
|---|---|
| Trihydro-Phosphat . . . . . | $H_3PO_4$ |
| Dihydro-Natriumphosphat . | $H_2NaPO_4$ |
| Hydro-Dinatriumphosphat . | $HNa_2PO_4$ |
| Trinatriumphosphat . . . . | $Na_3PO_4$. |

Man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen; das sogenannte Phosphorsalz, welches bei Löthrohrversuchen häufig gebraucht wird, ist z. B. $\left.\begin{matrix}H\\NH_4\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$. Die dreibasische Phosphorsäure und deren Salze können leicht dadurch erkannt werden, dass ihre Lösungen mit einer Lösung von Silbernitrat zusammengebracht einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat, $Ag_3PO_4$, geben; mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat erzeugen dieselben einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammonium- und Magnesiumphosphat, $NH_4, MgPO_4 + 6H_2O$. Die kleinste Menge eines Phosphates kann leicht aufgefunden werden, wenn man die Lösung mit Salpetersäure und Ammonium-

molybdat erwärmt, wobei sich ein gelber Niederschlag von Phosphormolybdänsäure bildet.

## Pyrophosphorsäure: $H_4P_2O_7$.

Wird die dreibasische Phosphorsäure längere Zeit auf 210° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in eine krystallinische Masse von Pyrophosphorsäure:



$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Natriumpyrophosphat wird auf dieselbe Weise durch Glühen des gewöhnlichen Natriumphosphats erhalten:



$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Die Pyrophosphorsäure verwandelt sich in wässeriger Lösung nach kurzer Zeit wieder in dreibasische Phosphorsäure; die Salze dagegen sind beständiger und können leicht umkrystallisirt werden. Die Pyrophosphate geben mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, die vier Wasserstoffatome lassen sich ganz oder theilweise durch verschiedene Metalle ersetzen, das sogenannte saure Natriumpyrophosphat z. B. ist $Na_2H_2P_2O_7$.

## Metaphosphorsäure: $HPO_3$

Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse von Metaphosphorsäure zurück; dieselbe löst sich leicht in Wasser, verwandelt sich aber in dieser Lösung bald wieder in dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphate dagegen sind beständig in wässeriger Lösung. Natriummetaphosphat wird erhalten, wenn man Phosphorsalz zum Glühen erhitzt:

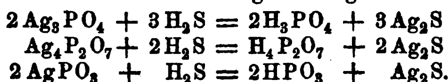


$$HNH_4NaPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Die Lösungen der Metaphosphate geben mit Calcium und Silbersalzen weisse, gallertartige Niederschläge, wodurch sie sich von den zwei vorhergehenden Classen von Phosphaten unterscheiden, welche pulverige Niederschläge erzeugen. Eine Lösung von Eiweiss wird von dreibasischer Phosphorsäure nicht verändert, von Metaphosphorsäure wird dieselbe coagulirt.

Die Phosphorsäure tritt also in drei verschiedenen Modificationen auf, oder vielmehr es existiren drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaf-

ten scharf von einander unterscheiden; eine jede derselben bildet eine besondere Classe von Salzen und unter diesen sind besonders die Silbersalze charakteristisch; bringt man dieselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich Silbersulfid und eine reine wässerige Lösung der Säure:



$$2\,Ag_3PO_4 + 3\,H_2S = 2\,H_3PO_4 + 3\,Ag_2S$$
$$Ag_4P_2O_7 + 2\,H_2S = H_4P_2O_7 + 2\,Ag_2S$$
$$2\,AgPO_3 + H_2S = 2\,HPO_3 + Ag_2S.$$

### Unterphosphorige Säure: $H_3PO_2$.

Kocht man Kalkmilch oder eine concentrirte Lösung von Aetzbaryt mit Phosphor, so erhält man eine Lösung von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entweicht; setzt man zu dem Baryumsalz Schwefelsäure, so scheidet sich unlösliches Baryumsulfat aus, und die Lösung enthält freie unterphosphorige Säure, $H_3PO_2$, welche durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt eine farblose, sehr saure syrupartige Flüssigkeit darstellt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff; von den drei Atomen Wasserstoff lässt sich nur eins durch Metalle ersetzen; sie ist also eine einbasische Säure.

---

## Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff.

Wasserstoff bildet mit Phosphor drei Verbindungen: $PH_3$ ein Gas, $P_2H_4$ eine Flüssigkeit und $P_4H_2$ einen festen Körper.

### Phosphorwasserstoff: $PH_3$.

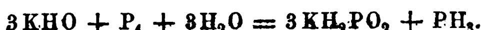
Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Dieses Gas erhält man rein durch Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure:



$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Farbloses Gas, das unangenehm wie faule Fische riecht. Gewöhnlich stellt man es dar durch Kochen von Phosphor mit Kalilauge, wobei Kaliumhypophosphit entsteht:



$$3\,KHO + P_4 + 3\,H_2O = 3\,KH_2PO_2 + PH_3.$$

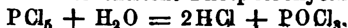
Jede Blase des so erhaltenen Gases entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Phosphorsäure, welche in Gestalt regelmässiger Nebelringe aufsteigt. Diese Selbstentzündlichkeit besitzt das aus phosphoriger Säure dargestellte reine Gas nicht; dieselbe rührt von einer kleinen Menge der flüssigen Verbindung $P_2H_4$ her, welche man zu einer farblosen, selbstentzündlichen Flüssigkeit verdichten kann, wenn man das Gas durch eine von einer Kältemischung umgebene Röhre leitet.

---

## Verbindungen von Phosphor und Chlor.

Phosphortrichlorid, $PCl_3$. Leitet man Chlor zu Phosphor, der in einer Retorte enthalten ist, so entzündet sich derselbe und verbrennt zu Trichlorid, einer farblosen, erstickend riechenden und an der Luft rauchenden Flüssigkeit, die das specifische Gewicht 1,45 hat und bei 73,8° siedet; dieselbe sinkt in Wasser unter und zersetzt sich bald damit in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure.

Phosphorpentachlorid, $PCl_5$, entsteht, wenn Phosphor in einem Ueberschuss von Chlor verbrannt wird, oder wenn man Chlor in Phosphortrichlorid leitet; diese Verbindung ist ein gelblichweisser, krystallinischer Körper, der sich mit Wasserüberschuss zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt; mit wenig Wasser aber entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$:



$$PCl_5 + H_2O = 2\,HCl + POCl_3.$$

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, erhält man leicht ganz rein, wenn man Phosphorpentachlorid mit Phosphorpentoxid erhitzt:



$$3\,PCl_5 + P_2O_5 = 5\,POCl_3.$$

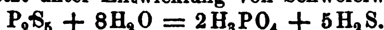
Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 110° siedet. Man benutzt dieselbe, sowie die zwei Chloride des Phosphors, um Chlor in andere Verbindungen einzuführen. Bringt man Silbernitrat mit Phosphoroxychlorid zusammen, so bildet sich Nitroxylchlorid:



$$3\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O + POCl_3 = 3\,NO_2Cl + Ag_3PO_4 \text{ (vergl. S. 56).}$$

Aehnliche Verbindungen von Phosphor und Brom sind ebenfalls bekannt; mit Schwefel vereinigt sich Phosphor in mehreren Verhältnissen; zwei derselben, Phosphortrisulfid, $P_2S_3$, und Phosphorpentasulfid, $P_2S_5$, haben eine den Oxiden des Phos-

phors entsprechende Zusammensetzung; dieselben werden durch Wasser zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff:



$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S.$$

---

## Arsen.

Atomgewicht 75 = As. — Dichte des Dampfes 150.

Dieses Element zeigt in seinem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Phosphor; seinen physikalischen Eigenschaften nach, wie specifisches Gewicht, Glanz u. s. w., nähert es sich den Metallen, und man kann dasselbe als das Verbindungsglied der zwei Gruppen, in welche die einfachen Stoffe zerfallen, betrachten; auf der einen Seite schliesst es sich an Phosphor und Stickstoff, auf der anderen an Antimon und Wismuth an. Arsenik kommt in der Natur im gediegenen Zustande, häufiger aber in Verbindung mit Eisen, Nickel, Kobalt und Schwefel in verschiedenen Mineralien vor und ist in kleiner Menge in einigen Mineralwassern enthalten.

Man erhält dasselbe aus seinen Erzen, indem man dieselben bei Luftzutritt röstet; die Metalle wie das Arsen werden oxidirt; es bildet sich Arsentrioxid, welches sich verflüchtigt und in gemauerten Canälen aufgefangen wird. Um daraus das metallische Arsen abzuscheiden, mengt man das Oxid mit Holzkohle und Natriumcarbonat und erhitzt in einem verschlossenen Tiegel, dessen oberer Theil kalt gehalten wird. Das Arsen sublimirt in hellgrauen metallglänzenden Rhomboëdern, die an der Luft durch Oxidation anlaufen und das specifische Gewicht 5,7 bis 5,9 haben. Bei dunkler Rothgluth, unter Abschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen Dampf, der eigenthümlich knoblauchartig riecht; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxid, $As_2O_3$; in Chlorgas entzündet es sich von selbst und bildet Arsentrichlorid.

### Oxide des Arsens.

#### Arsentrioxid: $As_2O_3$.

Moleculargewicht 198. — Dichte des Dampfes 198.

Diese Verbindung, welche unter dem Namen weisser Arsenik oder arsenige Säure bekannt ist, wird im Grossen durch

Rösten von Arsenkies, FeSAs, dargestellt und bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches durch Sublimation sich in eine durchsichtige, glasartige Masse verwandelt; es ist dies die amorphe Form; dieselbe geht nach und nach in eine weisse porcellanartige Masse über, indem sie wieder krystallinisch wird. In heisser Salzsäure löst sich das Arsentrioxid leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallen des regelmässigen Systems aus; zuweilen tritt es auch in rhombischen Prismen von derselben Form wie Antimontrioxid auf und ist also dimorph; das Arsentrioxid hat das specifische Gewicht 3,6; bei 220⁰ verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, und bildet einen farblosen Dampf, der die Dichte 198 hat und also eine Ausnahme von der Regel bildet, dass das Molecül eine Verbindung bildet, die den Raum von 2 At. Wasserstoff einnimmt; diese Verbindung verhält sich demnach wie das Arsen selbst, dessen Molecül im Dampfzustande 4 Atome enthält. Das Arsentrioxid ist in Wasser schwer löslich; die Lösung hat einen metallischen Geschmack, reagirt schwach sauer und kann als eine Auflösung von arseniger Säure, $H_3AsO_3$, betrachtet werden, entsprechend der phosphorigen Säure.

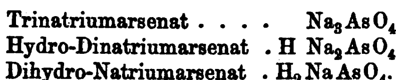
Die arsenige Säure ist dreibasisch; die Arsenite der Alkalimetalle sind löslich in Wasser und können leicht durch Auflösen von Arsentrioxid in Kali- oder Natronlauge erhalten werden; die Arsenite der anderen Metalle sind unlöslich in Wasser; setzt man zu einer Lösung von Kaliumarsenit Silbernitrat, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Silberarsenit, $Ag_3AsO_3$; Natriumarsenit findet in der Kattundruckerei Verwendung; das Scheele'sche Grün und Schweinfurter Grün, die als Farben vielfach angewandt werden, sind kupferhaltige Arsenite. Arsentrioxid, sowie die in Wasser löslichen Salze gehören zu den heftigsten Giften; als Gegenmittel dienen Magnesia (Magnesiumoxid) oder frisch bereitetes Eisenhydroxid (Eisenoxydhydrat), welche unlösliche Arsenite bilden und dadurch verhindern, dass das Gift vom Systeme aufgenommen wird.

### Arsenpentoxid: $As_2O_5$, und Arsensäure: $H_3AsO_4$.

Erwärmt man Arsentrioxid mit Salpetersäure, so entweicht Stickstofftrioxid, und es bildet sich eine Lösung von Arsensäure, welche durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden kann; erhitzt man dieselbe einige Zeit auf $270^0$, so entweicht Wasser, und ein weisses amorphes Pulver von Arsenpentoxid oder Ar-

sensäureanhydrid bleibt zurück, welches bei starkem Erhitzen in Arsentrioxid und Sauerstoff zerfällt.

Die Arsensäure ist eine starke dreibasische Säure und bildet eine Reihe von Salzen, die Arsenate, welche den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure ganz analog sind und dieselbe Krystallform wie diese haben, z. B.:



| | |
|---|---|
| Trinatriumarsenat . . . . | $Na_3AsO_4$ |
| Hydro-Dinatriumarsenat . | $HNa_2AsO_4$ |
| Dihydro-Natriumarsenat . | $H_2NaAsO_4$. |

Die löslichen Salze geben mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat, ähnlich wie die Phosphate, einen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat, $NH_4, MgAsO_4 + 6H_2O$; mit Silbernitrat wird ein rothbrauner Niederschlag von Silberarsenat, $Ag_3AsO_4$, erhalten. Die Arsensäure ist giftig, aber in geringerem Grade als die arsenige Säure.

Den Pyro- und Metaphosphaten entsprechende Verbindungen der Arsensäure sind nicht bekannt; durch vorsichtiges Erhitzen von $HNa_2AsO_4$ und $H_2NaAsO_4$ erhält man wohl Salze von der Zusammensetzung $Na_4As_2O_7$ und $NaAsO_3$; aber mit Wasser zusammengebracht gehen sie wieder augenblicklich in die ursprünglichen Verbindungen über.

## Arsen und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, $AsH_3$ (Moleculargewicht 78, Dichte 37), erhält man durch Zersetzung einer Legirung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure als ein farbloses Gas, das einen starken unangenehmen Knoblauchgeruch hat, und eines der heftigsten Gifte ist. Das Einathmen weniger Blasen hat dem Entdecker (Gehlen) das Leben gekostet. Auf — 40° abgekühlt, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit. An der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxid und Wasser; hält man eine kalte Porcellanschale in die Flamme, so setzt sich metallisches Arsen darauf ab in Form von metallisch glänzenden Flecken; leitet man es durch eine Glasröhre, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt ist, so zerfällt es in Wasserstoff und Arsen, das die Röhre als glänzender Spiegel innen bekleidet.

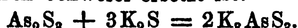
Arsen verbindet sich direct mit den Elementen der Chlor-

gruppe und bildet die Verbindungen Arsentrichlorid, Arsentribromid und Arsentrijodid. Das Trichlorid ist eine farblose, bei 132° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Chlorwasserstoff und arsenige Säure zerfällt.

---

## Verbindungen von Arsen und Schwefel.

Mit Schwefel giebt das Arsen drei Verbindungen. Arsendisulfid oder Realgar, $As_2S_2$, findet sich als Mineral in schön rothen Krystallen. Das Trisulfid, $As_2S_3$, kommt ebenfalls als Mineral in gelben Krystallen vor und wird Auripigment genannt; man erhält es als ein gelbes Pulver, wenn man Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Lösung von Arsentrioxid leitet. Das Arsentrisulfid verbindet sich mit den Sulfiden der Alkalimetalle; diese Verbindungen, welche Sulfarsenite genannt werden, kann man betrachten als Arsenite, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:



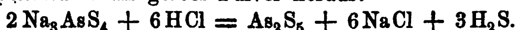
$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Ein Sulfarsenat erhält man, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natrium- oder Kaliumarsenat leitet:



$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = Na_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Versetzt man die Lösung desselben mit einer Säure, so fällt Arsenpentasulfid als gelbes Pulver heraus:



$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

## Reactionen des Arsens.

Das Arsen hat bei seiner grossen Giftigkeit glücklicherweise so eigenthümliche und hervorstechende Eigenschaften, dass die Gegenwart desselben, selbst wenn nur Spuren vorhanden sind, mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann. Aus seinen Lösungen wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes Sulfid gefällt; trocknet man dasselbe und erhitzt es sodann in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit einem Gemisch von Kaliumcyanid und Natriumcarbonat, so bildet sich metallisches Arsen, das sich am kälteren Theile der Röhre in Form eines Ringes absetzt, welches sich beim Erhitzen ver-

flüchtigt und in Gegenwart von Luft zu Trioxid oxidirt, welches sich in kleinen, octaëdrischen Krystallen verdichtet. Kocht man dieselben mit einer grösseren Menge von Wasser, so lösen sie sich auf, und diese Lösung giebt mit einer neutralen Lösung eines Kupfersalzes einen hellgrünen Niederschlag von Kupferarsenit, mit der eines Silbersalzes einen hellgelben, aus Silberarsenit bestehend. Bringt man eine angesäuerte, arsenhaltige Flüssigkeit mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in eine kleine Gasentwicklungsflasche, so wird Arsenwasserstoff gebildet; entzündet man denselben und hält eine kalte Porcellanschale in die Flamme, so schlägt sich Arsen in Form dunkel metallisch glänzender Flecken darauf nieder; diese Arsenspiegel sind leicht in einer Lösung von Natriumhypochlorit löslich. Salpetersäure verwandelt dieselben in Arsensäure; neutralisirt man die Lösung derselben mit Ammoniak und fügt dann Silbernitrat hinzu, so entsteht ein braunrother Niederschlag von Silberarsenat. Kocht man eine mit Salzsäure versetzte arsenhaltige Flüssigkeit mit blankem Kupferblech, so schlägt sich auf diesem Arsen als grauer Ueberzug nieder; dasselbe verflüchtigt sich beim Erhitzen, verwandelt sich dabei bei Gegenwart von Luft in Arsentrioxid, welches, wie oben angegeben, weiter geprüft werden kann. Erhitzt man Arsenverbindungen auf Holzkohle in der inneren Löthrohrflamme, so entwickeln sie einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch.

Vermittelst dieser und ähnlicher Reactionen lässt sich die Anwesenheit von selbst unwägbaren Mengen von Arsen mit der grössten Sicherheit nachweisen; dabei ist aber nöthig, dass alle angewandten Reagentien frei von Spuren von Arsen sind; sie müssen deshalb aufs Allersorgfältigste vorher darauf geprüft werden.

---

## Atom und Molecül.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass alle chemischen Vorgänge nach bestimmten, einfachen Gesetzen vor sich gehen. Das eine Gesetz lehrt uns, dass die Elemente im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Zur

Erklärung dieser Thatsache nehmen wir an, dass die Materie aus sehr kleinen Theilchen besteht, welche chemisch untheilbar sind und welche Atome genannt werden; von diesen Atomen giebt es so viele verschiedene Arten, als es verschiedene Elemente giebt. Die Elemente oder einfachen Stoffe bestehen aus gleichartigen Atomen; durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer ungleichartiger Atome entstehen die chemischen Verbindungen. Das kleinste Theilchen einer Verbindung besteht daher aus einer Gruppe von Atomen; diese Gruppe ist nur chemisch, nicht mechanisch theilbar und wird Molecül genannt.

Aber auch das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande ist nicht das einzelne Atom, sondern ebenfalls eine mechanisch nicht theilbare Atomgruppe, ein Molecül. Hieraus erklärt sich auf einfache Weise, warum Elemente im Augenblicke, wo sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden (im *status nascendi*), viel leichter Verbindungen eingehen und sich chemisch viel thätiger zeigen, als wenn sie im freien Zustande auftreten.

Bei chemischen Reactionen wirken immer Molecüle auf einander ein, und der chemische Vorgang beruht darauf, dass in diesen Gruppen einzelne Atome ihre Plätze wechseln; bevor also ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, muss erst die Kraft überwunden werden, durch welches es mit den übrigen im Molecül in Verbindung gehalten wird. Wird ein Element aus einer Verbindung abgeschieden, so treten die freiwerdenden Atome zu Molecülen zusammen, und das Element tritt im freien Zustande auf, wenn keine Körper gegenwärtig sind, auf die es chemisch einwirken kann; sind aber solche vorhanden, so kommen die einzelnen Atome in Berührung damit und entwickeln ihre volle chemische Anziehungskraft, welche im Molecül zum Theil gebunden ist. Die Molecüle nehmen im Gaszustande denselben Raum ein, wie die der Verbindungen den Raum von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff.

In gleichen Raumtheilen verschiedener Gase, einfacher wie zusammengesetzter, ist folglich immer eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, und hieraus erklärt sich, warum alle Körper im Gaszustande denselben Gesetzen der Ausdehnung für Druck und Wärme folgen. Um das Moleculargewicht eines Körpers, welcher ohne Zersetzung flüchtig ist, zu finden, haben wir also nur festzustellen, wieviel mal schwerer das Gas als der Wasserstoff ist und diese Zahl mit 2 zu multipliciren.

| | Dichte der Gase und Dämpfe | Molecular-gewicht | Atom-gewicht |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . . | 1 | 2 | 1 |
| Chlor . . . . . . . . . | 35,5 | 71 | 35,5 |
| Phosphor . . . . . . | 62 | 124 | 31 |
| Arsen . . . . . . . | 150 | 300 | 75 |
| Quecksilber . . . . . | 100 | 200 | 200 |

Dividirt man diese Moleculargewichte mit den Atomgewichten, so ergiebt sich die Zahl der im Molecül enthaltenen Atome. Die Molecüle von Chlor, Wasserstoff und der Mehrzahl der übrigen im Gaszustande bekannten Elemente bestehen aus 2 Atomen; Phosphor und Arsen aber haben im Molecül 4 Atome, denn

$$\frac{124}{31} = 4 \text{ und } \frac{300}{75} = 4,$$

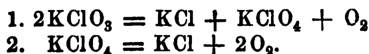
Quecksilber und einige andere flüchtige Metalle dagegen haben ein dem Atomgewicht gleiches Moleculargewicht oder das Molecül besteht aus 1 Atom.

Wir verstehen also unter **Atom** die kleinste Menge eines einfachen Stoffes, welcher in eine chemische Verbindung eintreten kann, und unter **Molecül** die kleinste Menge eines Körpers, Element oder Verbindung, welche im freien Zustande auftritt und an chemischen Reactionen Theil nimmt. Chemische Vorgänge müssen daher durch Gleichungen mit Molecularformeln dargestellt werden, wenn man ein vollkommenes Bild der stattfindenden Veränderungen geben will; der Einfachheit halber jedoch bedient man sich häufig kürzerer Atomgleichungen. So bedeutet z. B. die folgende Gleichung



$$KClO_3 = KCl + 3\,O,$$

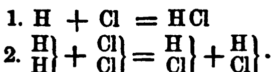
dass Kaliumchlorat beim Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt; wir wissen aber, dass bei diesem Vorgang zwei Stadien unterschieden werden müssen:



$$1.\ 2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$
$$2.\ KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

2 Molecüle Kaliumchlorat geben beim Erhitzen also zuerst 1 Molecül Kaliumchlorid, 1 Molecül Sauerstoff und 1 Molecül Kaliumperchlorat, und bei fernerem Erhitzen zerfällt das letztere weiter in 1 Molecül Kaliumchlorid und 2 Molecüle Sauerstoff.

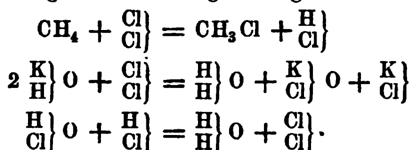
Chlor verbindet sich direct mit Wasserstoff zu Wasserstoffchlorid; diesen Vorgang kann man durch folgende zwei Gleichungen darstellen:



$$1.\ H + Cl = HCl$$

$$2.\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Die erste Gleichung lehrt uns, dass 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor sich zu 2 Volumina Chlorwasserstoff vereinigen; aus der zweiten aber ersehen wir noch ausserdem, dass dabei eine doppelte Zersetzung stattfindet, indem Chlor mit Wasserstoff Plätze austauscht und so aus 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor 2 Molecüle Chlorwasserstoff entstehen, dass also der dabei statthabende Vorgang ein ganz ähnlicher ist, wie in den durch folgende Gleichungen dargestellten Reactionen:



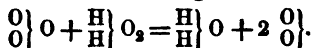
$$CH_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = CH_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Wir können nun auch erklären, warum, wenn Silberoxid und Wasserstoffdioxid zusammengebracht werden, Sauerstoff frei wird: $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$

Die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist nur eine schwache, beim Erhitzen zerfällt das Silberoxid in Silber und Sauerstoff; dasselbe findet statt, wenn es mit Wasserstoffdioxid in Berührung gebracht wird; das letztere giebt ebenfalls sehr leicht 1 Atom Sauerstoff ab; dasselbe vereinigt sich mit dem des Silberoxides, um 1 Molecül Sauerstoff zu bilden. Ganz ähnlich ist der Vorgang, wenn Wasserstoffdioxid mit Ozon zusammenkommt; das Molecül des Ozons enthält 3 Atome Sauerstoff, von welchen eines sehr leicht abgegeben wird und sich deshalb mit dem einen lose gebundenen Sauerstoffatome des Wasserstoffdioxides zu einem Molecül vereinigt. Aus Ozon und Wasserstoffdioxid entstehen Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff:



$$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$$

## Quantivalenz der Elemente.

Wir haben schon oben gesehen, dass die bisher betrachteten Elemente sich ihrem chemischen Verhalten nach in verschiedene Gruppen eintheilen lassen. Die Aehnlichkeit zwischen den Gliedern dieser Gruppen tritt besonders schlagend hervor, wenn man ihre Verbindungen mit Wasserstoff unter einander vergleicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| Wasserstoff | Chlorwasserstoff | Bromwasserstoff | Jodwasserstoff | Fluorwasserstoff |
|---|---|---|---|---|
| $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}$ | $\left.\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\}$ | $\left.\begin{array}{l}H\\Br\end{array}\right\}$ | $\left.\begin{array}{l}H\\J\end{array}\right\}$ | $\left.\begin{array}{l}H\\Fl\end{array}\right\}$ |

| Wasser | Schwefelwasserstoff | Selenwasserstoff | Tellurwasserstoff |
|---|---|---|---|
| $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$ | $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}S$ | $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}Se$ | $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}Te$ |

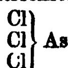
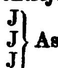
| Ammoniak | Phosphorwasserstoff | Arsenwasserstoff |
|---|---|---|
| $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$ | $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}P$ | $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}As$ |

| Sumpfgas | Siliciumwasserstoff |
|---|---|
| $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right\}C$ | $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right\}Si$ |

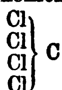
Das Molecül der zur ersten Gruppe gehörigen Verbindungen enthält 1 Atom Wasserstoff verbunden mit 1 Atom eines Elementes; in der zweiten Gruppe ist jedes Element mit 2 Atomen Wasserstoff zu einem Molecül vereinigt; die Elemente der dritten Gruppe erfordern 3 Atome Wasserstoff und die der vierten Gruppe 4 Atome, um 1 Molecül zu bilden. Dieselben Beziehungen finden aber auch statt, wenn die oben angeführten einfachen Stoffe sich mit Chlor oder einem anderen Elemente aus der ersten Gruppe verbinden:

| Chlormonoxid | Unterchlorige Säure | Unterbromige Säure |
|---|---|---|
| $\left.\begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array}\right\}O$ | $\left.\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\}O$ | $\left.\begin{array}{l}H\\Br\end{array}\right\}O$ |

Phosphortrichlorid Arsentrichlorid Arsentrijodid

Chlorkohlenstoff Methylchlorid Siliciumchlorid

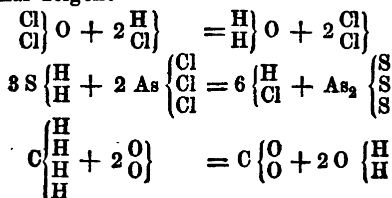




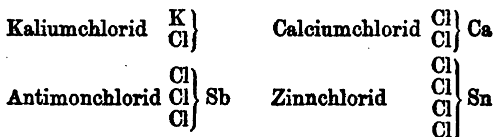
Bor verbindet sich nicht mit Wasserstoff; existirte eine solche Verbindung, so würde dieselbe aber aus 1 Atom Bor und 3 Atomen Wasserstoff bestehen, entsprechend dem Borchlorid, $Bo\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$.

Wir können also hiernach die Elemente in Gruppen abtheilen; die der ersten Gruppe zugehörigen vereinigen sich mit Wasserstoff Atom für Atom; dieselben sind einwerthig oder univalent; jedes Atom derselben besitzt nur eine Verbindungseinheit; die Glieder der zweiten Gruppe sind zweiwerthig oder bivalent; jedes Atom hat zwei Verbindungseinheiten und bedarf zwei Atome eines einwerthigen zur Sättigung. Die Elemente der Stickstoffgruppe und Bor sind dreiwerthig oder trivalent, und Kohlenstoff und Silicium sind vierwerthige Elemente oder quadrivalent. Man bezeichnet diese Verschiedenwerthigkeit der Atome mit dem Namen Quantivalenz oder auch Atomigkeit und nennt häufig die einwerthigen Elemente einatomige, die zweiwerthigen zweiatomige u. s. w.

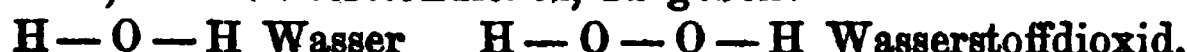
Die Elemente, welche einer Gruppe angehören, sind unter sich gleichwerthig oder äquivalent und können sich gegenseitig ersetzen; 1 Atom eines zweiwerthigen ist äquivalent 2 Atomen eines einwerthigen, und das eines dreiwerthigen 3 Atomen eines einwerthigen und 2 Atome eines dreiwerthigen sind äquivalent 3 Atomen eines zweiwerthigen u. s. w., wie folgende Reactionen klar zeigen:



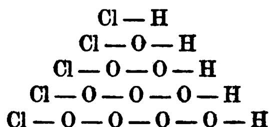
Ganz ähnliche Beziehungen finden bei den metallischen Elementen statt, und man unterscheidet auch bei denselben ein- und mehrwerthige, wie folgende Chloride zeigen:



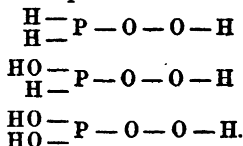
Die einwerthigen Elemente bilden unter sich nur wenige und sehr einfache Verbindungen; treten aber mehrwerthige Elemente in eine Verbindung ein, so kann die Reihe der Verbindungen, welche zwei oder drei Elemente mit einander bilden, eine zahlreiche werden. Chlor und Wasserstoff bilden nur eine einzige Verbindung, Sauerstoff und Wasserstoff dagegen zwei; im Chlorwasserstoff ist die Verbindungseinheit des Chlors mit der des Wasserstoffs gesättigt; vereinigt sich aber 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff, so bleibt im letzteren eine Verbindungseinheit frei; dieselbe kann sich wieder mit Wasserstoff verbinden, und man erhält eine gesättigte Verbindung, das Wasser; verbindet sich aber wieder 1 Atom Sauerstoff damit, so ist wieder eine freie Verbindungseinheit vorhanden; dieselbe muss durch Wasserstoff gesättigt werden, um ein geschlossenes Molecül, das Wasserstoffdioxid, zu geben:



Auf ähnliche Weise entstehen die Säuren des Chlors:



und die Säuren des Phosphors:



Die Elemente, welche der Stickstoffgruppe angehören, zeigen eine Eigenthümlichkeit, welche dieselben in vielen Verbindungen als **fünfwerthig** erscheinen lassen; dieselben bilden

nicht nur die oben angeführten Verbindungen mit drei einwerthigen Elementen, sondern auch solche, die fünf derselben enthalten.

Ammoniak und Wasserstoffchlorid vereinigen sich direct zu Ammoniumchlorid:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Phosphortrichlorid nimmt ein Molecül Chlor auf und wird zu Phosphorpentachlorid:



$$PCl_3 + ClCl = PCl_5.$$

Diese Verbindungen bestehen aber nur im festen oder flüssigen Zustande und zerfallen beim Erhitzen in die zwei Molecüle, aus denen sie entstanden; bei einigen lässt sich dieses Zerfallen sehr leicht nachweisen; Silberchlorid, $AgCl$, vereinigt sich in der Kälte mit Ammoniak zu der Verbindung $NH_3AgCl$; beim Erwärmen aber zerfällt dieselbe in gasförmiges Ammoniak und festes Silberchlorid. Andere, wie die oben angeführten, scheinen sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen; man kann aber auch hier nachweisen, dass der Dampf ein Gemisch ist und die Molecüle zweier Gase enthält; dass der Dampf des Phosphorpentachlorids aus Phosphortrichlorid und Chlor besteht u. s. w. Die Dampfdichte dieser Körper entspricht deswegen auch nicht dem allgemeinen Gesetze; so sollte der Dampf des Ammoniumchlorids, wenn derselbe ein aus gleichartigen Molecülen bestehendes Gas wäre, die Dichte 26,73 haben; dieselbe ist aber nur die Hälfte dieser Zahl, denn 4 Volumina enthalten 1 Molecül Ammoniak und 1 Molecül Wasserstoffchlorid, folglich ist das Gewicht eines Volums $\frac{36,46 + 17}{4} = 13,36$.

Früher schon wurde erwähnt, dass in vielen Verbindungen zusammengesetzte Radicale angenommen werden können; d. h. Atomgruppen, welche sich bei vielen Reactionen wie Elemente verhalten; diese Radicale bestehen aus 2 oder mehreren Atomen mehrwerthiger Elemente, deren Verbindungseinheiten sich gegenseitig nicht vollständig gesättigt haben. So nehmen wir in der Salpetersäure und den Nitraten die Gruppe $NO_2$ an; dieselbe ist einatomig, die drei Verbindungseinheiten des Stickstoffs sind mit Sauerstoff vereinigt; 2 Atome Sauerstoff haben 4 solcher Einheiten, folglich ist noch eine frei, und die Gruppe kann den Platz eines einwerthigen Elementes einnehmen; wir können deshalb Salpetersäure als Wasser betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch $NO_2$ ersetzt ist:



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Aehnlich lassen sich alle Oxysäuren auffassen, ebenso die Hydroxide; in denselben kommt nun die Gruppe OH, d. h. Wasser minus 1 Atom Wasserstoff, vor; man kann daher OH als ein Radical auffassen, und man bezeichnet dasselbe mit dem Namen Hydroxyl.

Wasserstoffchlorid und Natrium geben Wasserstoff und Natriumchlorid:



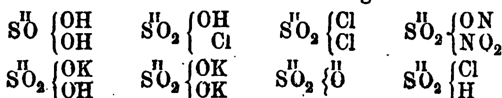
$$2\,HCl + Na_2 = H_2 + 2\,NaCl,$$

analog giebt Wasser und Natrium Wasserstoff und Natriumhydroxid:



$$2\,HOH + Na_2 = H_2 + 2\,NaOH.$$

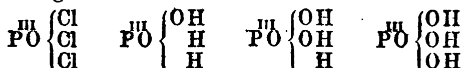
In der Schwefelsäure und deren Salzen ist die Gruppe $SO_2$ enthalten, dieselbe ist ein zweiwerthiges Radical; die zwei Verbindungseinheiten des Schwefels sind ja mit einer Verbindungseinheit eines Sauerstoffatoms gesättigt, also zwei Verbindungseinheiten des Sauerstoffs sind noch frei, und bilden mit Elementen oder Radicalen verbunden die folgenden Verbindungen:



$$\overset{II}{SO_2}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\quad \overset{II}{SO_2}\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}\quad \overset{II}{SO_2}\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}\quad \overset{II}{SO_2}\begin{cases}ON\\NO_2\end{cases}$$

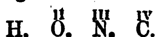
$$\overset{II}{SO_2}\begin{cases}OK\\OH\end{cases}\quad \overset{II}{SO_2}\begin{cases}OK\\OK\end{cases}\quad \overset{II}{SO_2}\{\overset{II}{O}\quad \overset{II}{SO_2}\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$$

In den Säuren des Phosphors und den sich davon ableitenden Verbindungen kommt die dreiwerthige Gruppe PO vor; in derselben haben Phosphor und Sauerstoff je eine Verbindungseinheit ausgetauscht:



$$\overset{III}{PO}\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}\quad \overset{III}{PO}\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}\quad \overset{III}{PO}\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases}\quad \overset{III}{PO}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Die Quantivalenz der mehrwerthigen Elemente oder zusammengesetzten Radicale drückt man, wie wir oben schon in einigen Fällen gethan haben, durch darüber gestellte römische Ziffern aus, die einwerthigen lässt man ohne Bezeichnung:



$$H.\ \overset{II}{O}.\ \overset{III}{N}.\ \overset{IV}{C}.$$

---

# DIE METALLE.

Die Classe der Metalle ist viel zahlreicher, als die der Nichtmetalle; von den ersteren kennen wir bis jetzt 49; von den letzteren nur 14. Viele der metallischen Elemente sind jedoch sehr seltene Körper, deren Eigenschaften, so wie die ihrer Verbindungen noch wenig untersucht sind; im Folgenden sollen nur die wichtigen und häufiger vorkommenden näher betrachtet werden. Mit Ausnahme von Quecksilber sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, welche einen eigenthümlichen Glanz, den man Metallglanz nennt, haben; sie leiten Wärme und Elektricität besser als die Nichtmetalle und zeigen im Allgemeinen in ihren Eigenschaften viel mehr Uebereinstimmung unter sich als die letzteren; aber trotzdem gründet sich, wie schon oben bemerkt worden ist, der Unterschied zwischen den beiden Classen nur auf schwankende physikalische Eigenschaften.

## Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind undurchsichtig; nur in äusserst dünnen Schichten lassen einige etwas Licht durch; so lässt sich Gold in so dünne Blättchen ausschlagen, dass dieselben gegen das Licht gehalten durchscheinend grün erscheinen. Der eigenthümliche Glanz

zeigt sich nur, wenn die Metalle aus zusammenhängenden Stücken bestehen, und am besten, wenn sie eine polirte Oberfläche besitzen; im feinvertheilten Zustande erscheinen die meisten als schwarze Pulver. Die Farbe der meisten Metalle ist ziemlich gleichartig und wechselt vom reinen Weiss des Silbers bis zum bläulichen Grau des Bleies; Kupfer ist roth, und Gold, Strontium und Calcium haben eine gelbe Farbe.

Specifisches Gewicht. Die folgende Tabelle, welche die specifischen Gewichte der wichtigsten Metalle enthält, zeigt, wie sehr dasselbe bei den verschiedenen Metallen wechselt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Iridium | 21,8 | Eisen | 7,8 |
| Platin | 21,5 | Zinn | 7,3 |
| Gold | 19,3 | Zink | 7,1 |
| Quecksilber | 13,596 | Antimon | 6,7 |
| Thallium | 11,9 | Arsen | 5,9 |
| Palladium | 11,8 | Chrom | 5,9 |
| Blei | 11,3 | Aluminium | 2,56 |
| Silber | 10,5 | Strontium | 2,54 |
| Wismuth | 9,8 | Magnesium | 1,75 |
| Kupfer | 8,9 | Calcium | 1,58 |
| Nickel | 8,8 | Rubidium | 1,52 |
| Cadmium | 8,6 | Natrium | 0,972 |
| Kobalt | 8,5 | Kalium | 0,865 |
| Mangan | 8,0 | Lithium | 0,593 |

Die Metalle, deren specifisches Gewicht unter 5 ist, werden leichte Metalle, die übrigen schwere genannt; die leichteren Metalle haben im Allgemeinen grössere Neigung sich zu oxidiren als die schwereren.

Schmelzbarkeit. Fast alle Metalle gehen beim Erhitzen in den flüssigen Zustand über; einige thun dies erst bei der höchsten Temperatur, welche künstlich erzeugt werden kann; Platin schmilzt nur im Knallgasgebläse; andere sind leicht schmelzbar. Die nachstehende Tabelle giebt die Schmelzpunkte verschiedener Metalle:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quecksilber . | — 40° | Silber . . . . . | + 1000° |
| Zinn . . . . | + 235° | Kupfer . . . . . | 1090° |
| Wismuth . . | 270° | Weisses Gusseisen | 1050° |
| Cadmium . . | 315° | Graues Gusseisen | 1200° |
| Blei . . . . . | 334° | Stahl . . . . . . | 1300° bis 1400° |
| Zinn . . . . | 423° | Schmiedeisen . . | 1500° „ 1600°. |
| Antimon . . . | 425° | | |

Einige Metalle können durch Erhitzen leicht in Dampf verwandelt werden; Quecksilber kocht bei 350°; Kalium, Natrium, Magnesium und Zink destilliren bei Rothglühhitze; aber selbst die schwer schmelzbaren, wie Kupfer und Gold, sind nicht ganz feuerbeständig und verdampfen in kleinen Mengen, wenn sie im Schmelzofen sehr stark erhitzt werden. Die meisten Metalle sind hämmerbar und dehnbar; sie lassen sich zu dünnen Platten aushämmern und in feinen Draht ziehen; es beruht dies darauf, dass sie bei einer gewissen Weichheit eine grosse Zähigkeit besitzen; so lässt sich z. B. Gold, das hämmerbarste der Metalle, in dünne Blättchen ausstrecken, welche nur die Dicke von $\frac{1}{200000}$ Zoll haben; andere Metalle besitzen diese Eigenschaft in geringerem Grade, und Antimon und Wismuth, welche in ihren Eigenschaften dem Arsen nahe stehen, sind so spröde, dass man sie leicht zu einem feinen Pulver zerreiben kann. Die vielfache technische Verwendung der Metalle beruht hauptsächlich auf ihrer Zähigkeit und Härte.

## Specifische Wärme und Atomwärme.

Wenn gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden erwärmt werden, so nehmen dieselben ungleiche Mengen von Wärme auf oder die Wärmecapacität verschiedener Substanzen ist verschieden. So ist, um eine bestimmte Gewichtsmenge Wassers auf eine gewisse Temperatur zu erhitzen, eine Menge von Wärme nöthig, welche 31 mal grösser ist, als die welche dieselbe Temperaturerhöhung in demselben Gewichte Platin hervorruft; oder mit derselben Wärmemenge kann man 31 Kilogramme Platin eben so hoch erhitzen als 1 Kilogramm Wasser. Die specifische Wärme des Platins ist daher $\frac{1}{31} = 0{,}032$, wenn man die des Wassers als Einheit annimmt.

Die specifische Wärme eines und desselben Körpers ist verschieden je nachdem derselbe fest, flüssig oder gasförmig ist.

Die specifischen Wärmen der Metalle im starren Zustande stehen in einer einzigen Beziehung zu deren Atomgewichten; berechnet man nämlich die specifischen Wärmen derselben, anstatt auf gleiche Gewichte, auf die Atomgewichte, so ergiebt sich, dass die letzteren alle dieselbe Capacität für Wärme haben; alle Metalle besitzen dieselbe Atomwärme. Man erhält diese Atomwärme, wenn man die specifische Wärme mit dem Atomgewichte vervielfacht:

| | Specifische Wärme | | Atom-gewicht | | Atom-wärme |
|---|---|---|---|---|---|
| Blei | 0,031 | × | 207 | = | 6,41 |
| Platin | 0,032 | × | 197,5 | = | 6,33 |
| Silber | 0,059 | × | 108 | = | 6,37 |
| Zink | 0,095 | × | 65,2 | = | 6,39 |
| Zinn | 0,054 | × | 118 | = | 6,37 |

Man hat hiernach in der specifischen Wärme ein Mittel, das Atomgewicht der Metalle zu bestätigen oder dasselbe in zweifelhaften Fällen festzustellen. Das vor einigen Jahren entdeckte Metall Thallium hat in seinen physikalischen und theilweise in seinen chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Blei; in anderen chemischen Beziehungen schliesst es sich enge an die Alkalimetalle, namentlich Kalium an. Wäre das Thallium einwerthig wie Kalium, so würde sein Atomgewicht 204 sein, das Doppelte aber betragen, wenn es wie das Blei zweiwerthig wäre. Die specifische Wärme des Thalliums ist nun 0,033; dividirt man damit in die Atomwärme 6,4, so erhält man 194, eine Zahl, welche 204 viel näher ist, als dem Doppelten derselben; das Atomgewicht dieses Metalls ist demnach 204; die Abweichungen zwischen den zwei Zahlen beruhen darauf, dass die ganz genaue Bestimmung der specifischen Wärme mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, und eine Abweichung in der dritten Decimalstelle das Atomgewicht um mehrere Procente ändert.

Dieselbe Atomwärme wie die Metalle haben auch die folgenden Nichtmetalle:

Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Selen, Tellur, Arsenik.

Stickstoff und Chlor sind im starren Zustande zwar nicht bekannt; ihre Atomwärme lässt sich aber aus den Molecularwärmen ihrer starren Verbindungen bestimmen, indem die Elemente im starren freien Zustande dieselbe Atomwärme besitzen, wie in ihren Verbindungen, und daher

die Molecularwärme einer solchen gleich ist der Summe der darin enthaltenen Atomwärmen; wie folgende Beispiele zeigen:

| | Specifische Wärme | | Molecular-gewicht | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Silberchlorid, $AgCl$ . . . . | 0,089 | × | 143,5 | = | 2 × 6,4 |
| Sodiumchlorid, $NaCl$ . . . | 0,219 | × | 58,5 | = | 2 × 6,4 |
| Kaliumbromid, $KBr$ . . . . | 0,107 | × | 119,1 | = | 2 × 6,4 |
| Zinnchlorid, $SnCl_2$ . . . . | 0,102 | × | 189 | = | 3 × 6,4 |
| Quecksilberjodid, $HgJ_2$ . . | 0,0423 | × | 454 | = | 3 × 6,4 |
| Kaliumplatinchlorid, $K_2PtCl_6$ | 0,118 | × | 488,6 | = | 9 × 6,4 |

Die übrigen einfachen Körper haben alle kleinere Atomwärmen als 6,4; dieselben sind:

Für Schwefel und Phosphor 5,4, Fluor 5, Sauerstoff 4, Silicium 3,8, Bor 2,7, Wasserstoff 2,3 und Kohlenstoff 1,8.

Auch hier sind die specifischen Wärmen der im starren Zustande nicht bekannten Elemente aus obigem Gesetze berechnet worden. Folgende Beispiele mögen als weitere Beispiele für die Richtigkeit dieses Gesetzes dienen:

| | Spec. Wärme. | | Molecular-gewicht. | | Molecular-wärme. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eis, $H_2O$ | 0,478 | × | 18 | = | 8,6 | = 4 + 2 × 2,3 |
| Quecksilberoxyd, $HgO$ | 0,048 | × | 216 | = | 10,4 | = 6,4 + 4 |
| Arsentrioxid, $As_2O_3$ | 0,125 | × | 198 | = | 24,8 | = 2 × 6,4 + 3 × 4 |
| Calciumcarbonat, $CaCO_3$ | 0,202 | × | 100 | = | 20,2 | = 6,4 + 1,8 + 3 × 4 |
| Kaliumsulfat, $K_2SO_4$ | 0,196 | × | 174,2 | = | 34,2 | = 2 × 6,4 + 5,4 + 4 × 4 |
| Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_6$ | 0,177 | × | 237 | = | 42 | = 2 × 1,8 + 6 × 6,4 |

## Vorkommen und Verbreitung der Metalle.

Nur wenige Metalle kommen in der Natur im freien Zustande oder gediegen vor; sie finden sich gewöhnlich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor und anderen Nichtmetallen verbunden sehr ungleichförmig in der Erdkruste verbreitet. Einige sind

bis jetzt nur an ein oder zwei Orten aufgefunden worden; andere dagegen sind sehr häufig und treten in mächtigen Massen auf. Wie die Tabelle auf Seite 9 zeigt, besteht die Hauptmasse der krystallinischen Gesteine, welche die feste Erdkruste bilden, aus Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium und Natrium, verbunden mit Silicium und Sauerstoff; man benutzt jedoch dieses Vorkommen nicht, um diese Metalle daraus darzustellen, sondern verwendet hierzu andere Verbindungen, die zwar in kleinen Mengen auftreten, aus denen sich aber die Metalle leichter abscheiden lassen, als aus den Silicaten. Man nennt solche Verbindungen Erze. Die Schwermetalle und ihre Erze finden sich hauptsächlich in den älteren krystallinischen und sedimentären Gesteinsschichten in Adern und Gängen. Dieselben sind Risse oder Spalten in der Gesteinsmasse, welche mit dem Erz ausgefüllt sind. Auch in neueren geologischen Formationen treten manche Erze in grösseren Massen auf und haben sich da wahrscheinlich aus wässeriger Lösung abgesetzt.

Das Vorkommen und die Verbreitung der Erze wird ausführlich in der Wissenschaft der Geologie abgehandelt; die Aufgabe des Bergmanns ist, dieselben in ihren Lagerstätten aufzusuchen und daraus zu fördern. Die Abscheidung der Metalle aus den Erzen beruht hauptsächlich auf chemischen Vorgängen, deren nähere Beschreibung das Gebiet der chemischen Metallurgie bildet; dieselbe ist ein Zweig der Hüttenkunde oder der Lehre von den mechanischen und chemischen Operationen, welche man bei der Darstellung der Metalle im Grossen anwendet.

## Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle können sich sowohl unter sich, als mit den Nichtmetallen verbinden. Die ersteren Verbindungen, welche Legirungen genannt werden, zeigen den Metallglanz und andere physikalische Eigenschaften der einfachen Metalle; während diese Eigenschaften in den Oxiden, Sulfiden, Chloriden u. s. w. in der Regel verschwinden.

Legirungen. Die meisten Metalle mischen sich im geschmolzenen Zustande und bilden Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen, welche mehr den Charakter eines Gemisches haben und die mittleren Eigenschaften der Metalle, aus welchen sie zusammengesetzt sind, zeigen. Sind die Bestandtheile einer

Legirung im Verhältnisse der Atomgewichte vorhanden, so tritt dieselbe häufig in Krystallen auf. Viele Legirungen werden technisch verwendet, da dieselben häufig werthvolle Eigenschaften besitzen, welche den einzelnen Metallen fehlen. Gold und Silber sind im reinen Zustande zu weich, um zu Münzen verwendet zu werden, dieselben würden sich zu schnell abnutzen; durch Zusatz von Kupfer aber wird eine genügend harte Legirung erhalten. Kupfer ist zu weich und zähe, um auf der Drehbank verarbeitet zu werden; mit der Hälfte seines Gewichtes Zink legirt, entsteht das harte, aber leicht zu bearbeitende Messing. Kanonenmetall ist eine harte und zähe Legirung von 9 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn; eine noch härtere ist die Glockenspeise, welche aus 2 Theilen Zinn und 8 Theilen Kupfer besteht; je mehr Zinn eine solche Legirung enthält, um so heller wird die Farbe; das Spiegelmetall besteht aus 1 Theil Zinn und 2 Theilen Kupfer; dasselbe hat eine fast weisse Farbe und nimmt eine hohe Politur an, es wird deshalb zu Spiegeln für Fernröhre angewendet.

Der Schmelzpunkt einer Legirung liegt gewöhnlich niedriger als die Schmelzpunkte der Metalle, aus denen sie besteht, so sind die Schmelzpunkte von

| | |
|---|---|
| Blei . . . | 334° |
| Zinn . . . | 235° |
| Wismuth . | 270° |
| Cadmium . | 315° |

Eine Legirung von 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Zinn und 1 Theil Blei schmilzt schon bei 95° und eine, welche 8 Theile Blei, 15 Theile Wismuth, 4 Theile Zinn und 3 Theile Cadmium enthält, wird bei 60° weich und ist bei 65° vollkommen flüssig.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen werden Amalgame genannt; der Schmelzpunkt derselben liegt immer über dem des Quecksilbers.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der Wasserstoff eine so grosse Aehnlichkeit mit den Metallen, dass man annehmen muss, dass dieses Gas der Dampf eines sehr flüchtigen Metalles sei. Diese Ansicht findet eine weitere Stütze darin, dass verschiedene Metalle die Eigenschaft haben, Wasser in grosser Menge zu absorbiren; so nimmt ein Raumtheil Palladium 982 Raumtheile Wasserstoff auf, wodurch eine wirkliche Legirung vom Palladium mit Hydrogenium, wie man den Wasserstoff

im starren Zustande genannt hat, entsteht. Dieses Wasserstoffpalladium besitzt ganz die Farbe und den Glanz des reinen Palladiums, ist aber etwas wenig zäher; es leitet Elektricität und Wärme und besitzt deutlichen Magnetismus. Seine Dichte ist geringer als die des reinen Metalls, indem sich durch Wasserstoffaufnahme sein Volum vergrössert. Aus dieser Volumszunahme konnte man ermitteln, dass dem Hydrogenium das specifische Gewicht 0,733 zukommt. Auch Platin und Eisen haben die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbiren, wenn auch in geringerem Grade.

Die Thatsache, dass Palladium, Platin und Eisen bei Rothgluth für Wasserstoff durchdringlich sind, kann dadurch erklärt werden, dass dieses Gas von den Metallen verdichtet und absorbirt wird und dann auf der anderen Seite wieder abdunstet, in derselben Weise, wie eine Scheidewand von Kautschuk Sauerstoff durchlässt (siehe Seite 42).

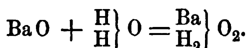
Das Meteoreisen von Lenarto enthält sein dreifaches Volum Wasserstoff eingeschlossen; dieser Meteorit muss demnach wohl aus einer Atmosphäre stammen, die reich an Wasserstoff ist (siehe Spectralanalyse).

Metalloxide. Sauerstoff wirkt sehr verschieden auf die Metalle ein. Einige verbinden sich mit solcher Leichtigkeit damit, dass sie vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden müssen; andere widerstehen dem Einfluss des Sauerstoffs bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger gut, aber bei höherer Temperatur oxidiren sie sich leicht, und wenn flüchtig verbrennen sie mit Flamme, wie Magnesium und Zink; andere wiederum, wie Gold und Platin, werden auch bei der höchsten Temperatur nicht von Sauerstoff angegriffen und können damit nur auf indirectem Wege in Verbindung gebracht werden. Die Oxide lassen sich in drei Classen theilen.

1. Basische Oxide. Dieselben können als Wasser betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist. Diese Ersetzung kann eine nur theilweise sein; man nennt solche Verbindungen Hydroxide. Durch Einwirkung von Kalium auf Wasser wird Wasserstoff frei, und es entsteht Kaliumhydroxid, $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$; in demselben kann wiederum Wasserstoff durch Kalium ersetzt werden, und man erhält Kalium-

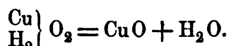
oxid, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$. Ein zweiwerthiges Metall ersetzt die zwei Wasserstoffatome in Wasser; so ist Calciumoxid $CaO$, Zinkoxid $ZnO$; die Hydroxide derselben leiten sich von 2 Molecülen Wasser ab, in welchen das Metall 2 Atome Wasserstoff vertritt, Calciumhydroxid $\left.\begin{matrix}\overset{II}{Ca}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. In den sogenannten Sesquioxiden sind 2 Atome eines Metalles mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden; dieselben entsprechen daher 3 Molecülen Wasser, in welchen die 6 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Metalles ersetzt sind, wie Alaunerde oder Aluminiumoxid, $\overset{VI}{Al_2}O_3$, Eisensesquioxid, $\overset{VI}{Fe_2}O_3$, und ihre Hydroxide sind dem entsprechend als 6 Molecüle Wasser aufzufassen, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch eine sechswerthige Atomgruppe vertreten ist, z. B. Aluminiumhydroxid, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$.

Viele basische Oxide verbinden sich mit Wasser zu einem Hydroxid:



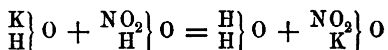
$$BaO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ba\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Das so erhaltene Bariumhydroxid kann auch durch das stärkste Erhitzen nicht wieder in Wasser und Oxid zerlegt werden; andere Hydroxide dagegen zerfallen schon bei nicht sehr hoher Temperatur, wie Kupferhydroxid:

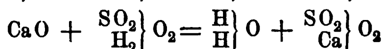


$$\left.\begin{matrix}Cu\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = CuO + H_2O.$$

Die in Wasser löslichen Hydroxide haben, wie schon früher erwähnt, eine alkalische Reaction; sie färben rothes Lackmuspapier blau; die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxide und Hydroxide ist die, dass sie mit Säuren zusammengebracht damit doppelte Zersetzung eingehen, indem der Wasserstoff der Säure durch das Metall ersetzt wird, z. B.:



$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O$$



$$CaO + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$$



$$Fe_2O_3 + 6HCl = Fe_2Cl_6 + 3H_2O.$$

2. Superoxide. Dieselben enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxide und können als Wasserstoffdioxid angesehen

werden, in welchem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist; wie dieses geben sie leicht einen Theil des Sauerstoffs ab und wirken daher stark oxidirend. Mit Salzsäure zusammengebracht bilden sie entweder Wasserstoffdioxid, oder es wird Chlor entwickelt, z. B.:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Oxysäuren setzen daraus Sauerstoff in Freiheit:

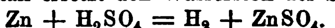


$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

3. Säurebildende Oxide und Metallsäuren. Den Nichtmetallen ganz analog verbinden sich mehrere Metalle mit Sauerstoff und Wasserstoff zu Säuren, von denen einige beständige Verbindungen sind; andere dagegen sind nur in ihren Salzen bekannt, und viele zeigen im freien Zustande das Bestreben, in Wasser und ein Oxid (Anhydrid) zu zerfallen, ähnlich wie Kohlensäure, Kieselsäure u. s. w.

Salze. Wird der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ersetzt, so entsteht ein Salz. Die Ersetzung kann auf verschiedene Weise geschehen.

1. Das Metall ersetzt den Wasserstoff der Säure direct:



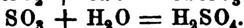
$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4.$$

2. Die Säure wird mit einem basischen Oxide oder Hydroxid zusammengebracht, wobei durch doppelte Zersetzung neben dem Salz Wasser gebildet wird, wie die oben gegebenen Beispiele erläutern.

3. Ein säurebildendes Oxid (Anhydrid) verbindet sich direct mit einem basischen Oxide, analog der Bildung einer Säure aus Wasser und dem betreffenden Oxide:



$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$$

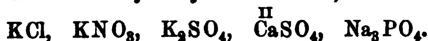


$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Salze können noch auf verschiedene andere Art entstehen; Näheres darüber wird bei den einzelnen Verbindungen erwähnt werden.

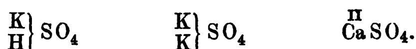
Die Salze zerfallen in verschiedene Unterabtheilungen:

1. Normale Salze sind solche, in welchen das Metall allen Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt hat, wie:



$$KCl,\ KNO_3,\ K_2SO_4,\ \overset{II}{Ca}SO_4,\ Na_3PO_4.$$

2. Ist nur ein Theil des Wasserstoffs ersetzt, so wird die Verbindung ein saures Salz genannt. Saure Salze haben oft einen sauren Geschmack und röthen blaues Lackmuspapier; doch hängt dies von der Natur der Säure und des Metalles ab, und es kommt häufig der Fall vor, dass das saure Salz einer schwachen Säure eine alkalische Reaction besitzt, wenn das darin enthaltene Metall ein stark alkalisches Hydroxid bildet. Zweibasische Säuren geben in der Regel mit einwerthigen Metallen ein saures und ein normales Salz, mit zweiwerthigen Metallen nur ein normales Salz:



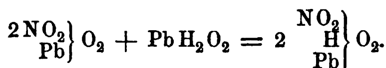
$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4 \qquad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4 \qquad \overset{II}{Ca}SO_4.$$

Mehrbasische Säuren bilden, je nachdem sie ein- oder mehrwerthige Metalle binden, verschiedene Reihen von sauren Salzen:



$$\left.\begin{matrix}Na\\H\\H\end{matrix}\right\}PO_4 \qquad \left.\begin{matrix}Na\\Na\\H\end{matrix}\right\}PO_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{II}{Ca}\\H\end{matrix}\right\}PO_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{II}{Ca}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}2PO_4.$$

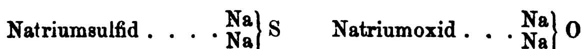
3. Mehrere normale Salze können sich mit basischen Oxiden oder Hydroxiden verbinden und bilden basische Salze, z. B.:



$$2\left.\begin{matrix}NO_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 + Pb H_2 O_2 = 2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\\Pb\end{matrix}\right\}O_2.$$

4. Ebenso verbinden sich einige mit sauren Oxiden. Alle diese Verbindungen, welche besonders häufig bei Borsäure, Kieselsäure und einigen Metallsäuren vorkommen, lassen sich auf mehrere Molecüle Wasser beziehen, in welchem der Wasserstoff durch Säureradicale und Metalle vertreten ist.

Sulfide. Alle Metalle können mit Schwefel verbunden werden; viele der Sulfide kommen als Mineralien vor und bilden oft wichtige Erze; ein Theil derselben entspricht den basischen Oxiden und Hydroxiden, und diese können als Schwefelwasserstoff betrachtet werden, in welchem Wasserstoff theilweise oder ganz durch Metalle ersetzt ist; andere Sulfide haben eine den säurebildenden Oxiden entsprechende Zusammensetzung und bilden mit den basischen Sulfiden Verbindungen, welche man Schwefelsalze nennt:



Natriumsulfid . . . . $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S$ Natriumoxid . . . $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O$

Antimonpentasulfid . $Sb_2S_5$ Phosphorpentoxid . $P_2O_5$
Natriumsulfantimonat $Na_3SbS_4$ Natriumphosphat . $Na_3PO_4$.

Die Metallsulfide sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich; letztere zerfallen wieder in mehrere Gruppen; einige werden von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt; andere werden von dieser Säure nicht angegriffen, und von diesen sind einige in alkalischen Flüssigkeiten löslich. Diese Unterschiede benutzt man in der analytischen Chemie, wie schon unter Schwefelwasserstoff erwähnt worden ist, um die verschiedenen Metalle von einander zu trennen. Den Sulfiden ganz ähnlich verhalten sich die Selenide und Telluride.

---

Die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff, Phosphor, Bor, Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff sind von keiner allgemeinen Wichtigkeit; einige davon werden bei den betreffenden Metallen erwähnt werden.

## Eintheilung der Metalle.

Die Metalle zerfallen in verschiedene Gruppen, deren einzelne Glieder unter sich im chemischen Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung zeigen.

1. Classe. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Cäsium, Rubidium, Lithium. — Die Metalle dieser Classe sind einwerthig; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmelzen bei ziemlich niederer Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie haben eine grosse Neigung sich mit Sauerstoff zu verbinden, zersetzen Wasser schon in der Kälte und bilden Hydroxide, welche sehr löslich in Wasser sind und sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Diese Hydroxide werden Alkalien genannt und sind die stärksten Basen. Die normalen Carbonate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich.

2. Classe. Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Barium — Zweiwerthige Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff verbinden und Wasser zersetzen, stark basische Oxide (alkalische Erden) und Hydroxide bilden, welche in Wasser weniger löslich als die Alkalien sind. Die normalen Carbonate sind in Wasser unlöslich. Die Oxide derselben werden auch bei hoher Temperatur nicht durch Kohlenstoff oder Wasserstoff zu Metallen reducirt.

3. Classe. Erdmetalle: Aluminium, Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym. — Mit Ausnahme von Aluminium sind diese Metalle und ihre Verbindungen noch wenig untersucht, da sie sehr selten vorkommen. Die Oxide sind unlöslich in Wasser und werden Erden genannt; sie sind weder durch Kohlenstoff noch Wasserstoff reducirbar. Aluminium zersetzt Wasser bei höherer Temperatur.

4. Classe. Zinkgruppe: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium, Indium. — Zweiwerthige Metalle, welche bei höherer Temperatur sich leicht verflüchtigen und an der Luft erhitzt mit Flamme brennen; sie zersetzen Wasser bei höherer Temperatur und bilden nur ein Oxid und ein Sulfid.

5. Classe. Eisengruppe: Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Chrom, Uran. — Dieselben zersetzen ebenfalls Wasser bei hoher Temperatur; sie sind nicht flüchtig und bilden mehrere Oxide und Sulfide. Die Monoxide sind starke Basen, in denselben und den Salzen treten diese Metalle mit zwei Verbindungseinheiten auf; in den Sesquioxiden, welche schwach basisch sind, so wie in den sich davon ableitenden Verbindungen sind 2 Atome des Metalls enthalten, welche 6 Atome Wasserstoff vertreten.

6. Classe. Zinngruppe: Zinn, Titan, Zirkon, Thorium, Tantal, Niob. — Die vier ersten Metalle sind vierwerthig und schliessen sich dem Silicium an; wie dieses Element bilden sie flüchtige Tetrachloride. Tantal und Niob sind sehr seltene Körper, sie sind fünfwerthig, ihre Verbindungen sind denen der anderen Metalle dieser Gruppe ähnlich.

7. Classe. Wolframgruppe: Molybdän, Wolfram. — Sechswerthige Metalle, welche flüchtige Chloride bilden. Die Trioxide sind Säureanhydride und bilden sehr charakteristische Salze.

8. Classe. Antimongruppe: Antimon, Wismuth, Vana-

din. — Diese Elemente bilden den Uebergang von den Nichtmetallen zu den Metallen; sie sind dreiwerthig und bilden mit Phosphor und Arsen eine natürliche Gruppe.

9. Classe. Bleigruppe: Blei, Thallium. — Schwere Metalle, welche in ihren Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit den zwei ersten Gruppen zeigen und sich von denselben hauptsächlich durch Unlöslichkeit der Sulfide unterscheiden. Thallium ist einwerthig und Blei zweiwerthig.

10. Classe. Silbergruppe: Kupfer, Quecksilber, Silber. — Diese Metalle zersetzen Wasser auch nicht in der Glühhitze und werden nur von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure oxidirt; jedes derselben bildet zwei basische Oxide. Silber ist einwerthig; die beiden anderen sind zweiwerthig.

11. Classe. Goldgruppe: Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium. — Gold und Platin werden von Salpetersäure nicht aufgelöst und nur von Königswasser und Chlor angegriffen. Ihre Oxide zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Man nennt dieselben edle Metalle und rechnet dazu auch Silber und Quecksilber, deren Oxide ebenfalls durch Hitze reducirt werden. Gold ist dreiwerthig, und Platin vierwerthig. Die übrigen Glieder dieser Gruppe finden sich in der Natur immer mit Platin zusammen und werden daher die Platinmetalle genannt.

---

## Krystallographie.

Fast alle Körper, Elemente sowohl wie Verbindungen, nehmen wenn sie aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen übergehen, eine von ebenen Flächen begrenzte, bestimmte, regelmässige Gestalt an, sie treten in Krystallen auf. Krystalle können auf verschiedene Weise entstehen; löst man z. B. eine Substanz, wie Salpeter, in Wasser auf und lässt diese Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich das Salz in Krystallen aus; anstatt einen Körper durch ein Lösungsmittel zu verflüssigen, kann man denselben durch Erwärmen schmelzen, wie

z. B. Schwefel, und beim Erkalten erfolgt dann das Krystallisiren; ist derselbe bei hoher Temperatur leicht flüchtig, wie Jod und Arsentrioxid, so nimmt er Krystallgestalt an, wenn man ihn verdampft und den Dampf durch Abkühlen verdichtet. Viele Mineralien finden sich häufig in vollkommen ausgebildeten Krystallen, über deren Entstehung sehr wenig noch bekannt ist; jedenfalls haben dieselben eine lange Zeit zu ihrer Ausbildung gebraucht; denn je langsamer ein Krystall entsteht, um so grösser und vollkommener ist derselbe ausgebildet. Ausser der regelmässigen Begrenzung zeigen die Krystalle noch andere Eigenthümlichkeiten; sie lassen sich nach gewissen Richtungen hin leichter theilen als nach anderen, sie besitzen Spaltbarkeit. Die meisten leiten Licht und Wärme nach verschiedenen Richtungen verschieden und brechen das Licht doppelt.

Leblose Körper, welche nicht im krystallinischen Zustande auftreten, nennt man amorph, wie Glas, Gummi, Leim u. s. w. Dieselben haben nach allen Richtungen hin gleichen Zusammenhang, besitzen einen muscheligen Bruch und brechen das Licht stets einfach. Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers sind ebenfalls nicht krystallisirt; dieselben besitzen eine eigenthümliche Structur, welche man als organisirte Structur oder Zellenbau bezeichnet.

In der Regel besitzt jeder Körper eine bestimmte Form, in welcher er krystallisirt, und durch welche er erkannt werden kann. Bilden sich z. B. Krystalle durch Verdampfen einer wässerigen Lösung, so hat das kleinste sichtbare Theilchen, welches sich ausscheidet, genau dieselbe Form wie der grösste Krystall, und lässt man dasselbe in der Lösung, so nimmt es einfach an Grösse zu, ohne dabei seine Gestalt zu ändern.

Alle Krystalle sind von ebenen Flächen begrenzt; die Durchschnittslinien zweier Flächen nennt man Kanten, und die Durchschnittspunkte von drei oder mehr Flächen heissen Ecken. Die Zahl und Gestalt dieser Flächen so wie der Winkel, unter welchen sie zu einander geneigt sind; auch die Zahl und Art der Ecken sind bei verschiedenen Krystallen sehr verschieden, und man kennt mehrere Tausende von Krystallformen. Dieselben lassen sich jedoch alle auf eine einfache Weise in Classen oder Systeme ordnen, indem man ihre Ausbildungsrichtungen mit einander vergleicht. Zu diesem Zwecke nimmt man in jedem Krystalle Axen an, d. h. Linien, welche man sich durch

den Mittelpunkt des Krystalles so gelegt denkt, dass die Flächen in Beziehung auf diese Axen symmetrisch liegen.

1. Reguläres System. Die Krystalle dieses Systems sind nach drei zu einander rechtwinklig stehenden Richtungen gleichartig ausgebildet, und man nimmt in denselben deshalb drei zu einander senkrechte, gleichlange Axen an. Die hierher gehörigen einfacheren Formen sind der Würfel, Fig. 32, das Octaëder (Achtflächner), Fig. 33, das Rhombendodecaëder (Zwölf-

Fig. 32.

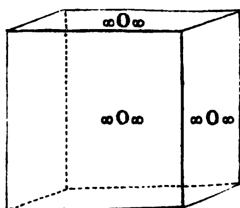
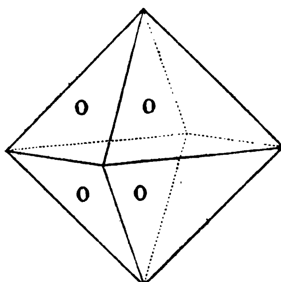



Fig. 33.




flächner), Fig. 34 und das Tetraëder, Fig. 35. Von bekannteren Substanzen krystallisiren in diesem Systeme Diamant, Bleiglanz, Schwefelkies, Kochsalz, Alaun und Granat.

Fig. 34.

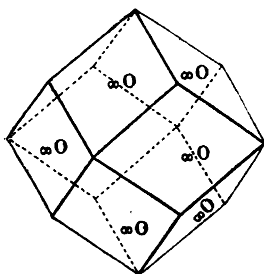
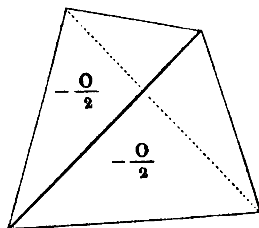



Fig. 35.




2. Quadratisches System. Drei zu einander senkrechte Axen, von denen zwei (die Nebenaxen) von gleicher Länge,

die dritte (die Hauptaxe) kürzer oder länger, als die beiden anderen ist. Die einfachste Form dieses Systems ist die quadratische Pyramide; man unterscheidet bei derselben Pyramiden erster Ordnung, Fig. 37, in welcher die Nebenaxen durch die Ecken gehen, und Pyramiden zweiter Ordnung, Fig 38, bei welchen die Nebenaxen die Mitte der Seitenkanten durchschneiden. Ebenso unterscheidet man ein quadratisches Prisma der ersten Ordnung, Fig. 39, und der zweiten

Fig. 36.

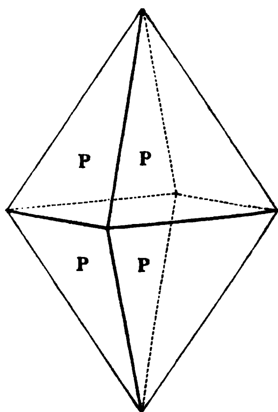



Fig. 37.

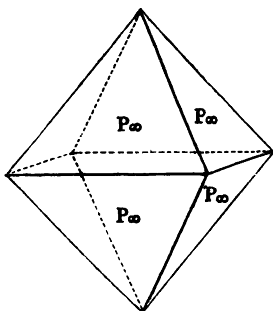



Fig. 38.

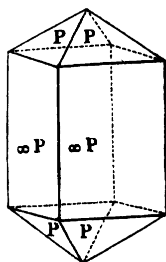
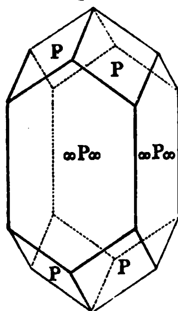



Fig. 39.




Ordnung, Fig. 40 a. f. S. Im quadratischen Systeme krystallisiren der Zinnstein ($SnO_2$), Kupferkies, Zirkon und Blutlaugensalz.

3. Hexagonales System. In demselben werden vier Axen

angenommen, von denen die Hauptaxe länger oder kürzer ist als die drei Nebenaxen, welche zu ihr senkrecht stehen, unter sich gleich sind und sich daher unter einem Winkel von 60° schneiden. Die am häufigsten vorkommenden Gestalten dieses Systems sind die hexagonale Pyramide. Fig. 40, das hexagonale Prisma, Fig. 41, und das Rhomboëder.

Einige der wichtigeren Substanzen, welche zu diesem Systeme gehören, sind Graphit, Eis (dessen hexagonale Ausbildung

Fig. 40.

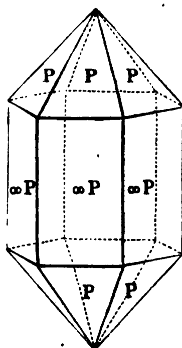
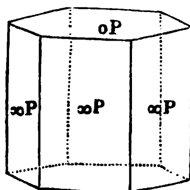



Fig. 41.




man in den Schneeflocken deutlich sieht), Quarz, Corund, Kalkspath, Eisenspath, Natriumnitrat (Chilisalpeter) und Smaragd.

4. Rhombisches System. Drei zu einander senkrechte,

Fig. 42.

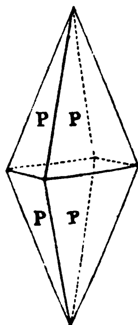
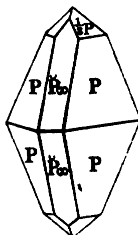



Fig. 43.




ungleiche Axen. Als Hauptformen finden sich in diesem Systeme die rhombische Pyramide, Fig. 42 und 43, und das

rhombische Prisma, Fig. 44. Hierher gehören der gediegene und der aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Schwefel, Salpeter (Kaliumnitrat), Arragonit, Zinkvitriol, Topas und Schwerspath.

5. Monoklinisches System. Drei ungleiche Axen, von denen zwei sich unter einem schiefen Winkel schneiden und die dritte senkrecht auf der Ebene der beiden anderen steht.

Fig. 44.

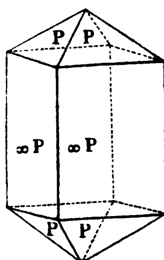
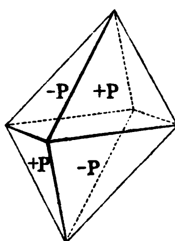



Fig. 45.




Die einfachste hierher gehörende Form ist die monoklinische Pyramide, Fig. 45. Eine grosse Anzahl Körper treten in Krystallen dieses Systems auf, z. B. durch Schmelzen und Abkühlen krystallisirter Schwefel, krystallisirte Soda (Natriumcarbonat), Borax, Kaliumchlorat, gewöhnliches Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 +$ $12H_2O$), Glaubersalz, Gyps, Eisenvitriol, Feldspath und Rohrzucker.

6. Triklinisches System. Die drei Axen sind von ungleicher Länge und unter schiefen Winkeln zu einander geneigt. Die Formen dieses Systems sind im Allgemeinen sehr verwickelt, sie leiten sich von der triklinischen Pyramide und dem triklinischen Prisma, Fig. 46, ab. Die Krystallform, in welcher Kupfervitriol gewöhnlich auftritt, zeigt Fig. 47, von sonst be-

Fig. 46.

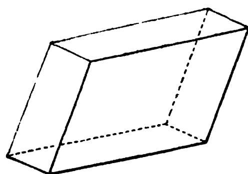
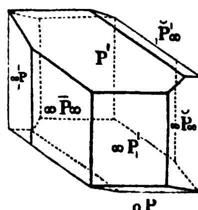


Fig. 47.



kannteren Substanzen krystallisiren in diesem System das rothe chromsaure Kali (Kalium-Dichromat), Natronfeldspath oder Albit, Borsäure u. s. w.

Alle bis jetzt beobachteten Krystallformen lassen sich in eines dieser sechs Systeme einreihen; ihre grosse Mannigfaltigkeit rührt daher, dass in ein und demselben Krystalle Flächen auftreten können, welche verschiedenen einfachen Formen zugehören, so dass derselbe aus einer Combination von mehreren einfachen Formen besteht. Krystalle, welche zu demselben Systeme gehören, können oft unter einander sehr verschieden aussehen, während solche aus zwei verschiedenen Systemen oft auf den ersten Blick einander sehr ähnlich erscheinen. Durch genaue Winkelmessung kann aber immer das Symmetriegesetz, durch welches die Ausbildung bedingt ist, aufgefunden und die Lage und die Beziehungen der Axen zu einander festgestellt werden, und man kann durch solche Bestimmungen auch bei unvollkommen und einseitig ausgebildeten Krystallen auffinden, welchem Systeme sie zugehören und von welchen Formen desselben sie sich ableiten.

Einige Substanzen können in zwei verschiedenen Systemen krystallisiren; man nennt solche Körper dimorph; dieselben zeigen immer ausser diesem Unterschiede in der Krystallform auch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie Farbe, Härte, specifisches Gewicht u. s. w. Beispiele hiervon sind Kohlenstoff, Schwefel u. s. w.

Gewisse Verbindungen, welche eine analoge chemische Zusammensetzung haben, treten häufig in derselben Krystallform auf; man nennt solche Körper isomorph; so krystallisiren z. B. Natriumchlorid, $NaCl$, Natriumjodid, $NaJ$, und Natriumbromid, $NaBr$, in Würfeln; Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, und Natriumarsenat, $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, bilden gleichgestaltete monoklinische Krystalle. Weitere Beispiele für diese eigenthümliche Beziehung zwischen Zusammensetzung und Krystallform werden im Folgenden gegeben werden.

---

## Alkalimetalle.

Kalium.
Natrium.
Cäsium.
Rubidium.
Lithium.
(Ammonium).

## Kalium.

Atomgewicht 39,1 = K.

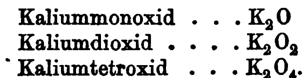
Das Kalium wurde 1807 von Sir Humphry Davy entdeckt; er erhielt dasselbe, indem er Kaliumhydroxid (Aetzkali) durch einen kräftigen galvanischen Strom zersetzte, welches dabei in Wasserstoff, Sauerstoff und Kalium zerfällt. Vor dieser Zeit hielt man die Alkalien und die alkalischen Erden für einfache Körper. Man stellt dieses Metall jetzt dar, indem man ein inniges Gemisch von Kaliumcarbonat und Kohle (verkohlten Weinstein) in einer Retorte von Schmiedeisen zum Glühen erhitzt, wobei Kohlenoxid und metallisches Kalium entstehen; das letztere verflüchtigt sich bei der hohen Temperatur und destillirt über; man verdichtet es in Gefässen, welche mit Steinöl gefüllt sind. Diese Darstellung ist mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden. Man muss allen Zutritt von Luft sorgfältig ausschliessen, indem sich der Kaliumdampf daran entzündet; ebenso muss jede Spur von Feuchtigkeit vermieden werden, da das Kalium Wasser zersetzt und Wasserstoff frei macht; man kühlt den Dampf deswegen in Steinöl, einem Kohlenwasserstoff, ab. Ausserdem bildet sich immer ein schwarzer, sehr explosiver Körper, eine Verbindung von Kalium und Kohlenoxid, welcher häufig die Röhren verstopft und schon verschiedene Male zu Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Um das Kalium von diesem schwarzen Körper, welcher es immer begleitet, zu trennen, schmilzt man es unter Steinöl und presst es durch Leinwand, oder man destillirt es nochmals.

Kalium ist ein glänzend silberweisses Metall, bei gewöhnlicher Temperatur weicher als Wachs; bei 0° wird es spröde. Es schmilzt bei 62,5° und verflüchtigt sich etwas unter Rothglühhitze, einen grünblauen Dampf bildend. Der Luft ausgesetzt, verliert es rasch seinen Metallglanz, indem es Sauerstoff aufnimmt und sich nach und nach in ein weisses Oxid verwandelt.

Auf Wasser schwimmt es und zersetzt dasselbe unter Bildung von Kaliumhydroxid, KHO, und Freiwerden von Wasserstoff, wobei sich so viel Wärme entwickelt, dass derselbe sich entzündet und mit schön violett gefärbter Flamme verbrennt. Diese Färbung rührt von verflüchtigtem Kalium her. Mit Chlor, Schwefel und verschiedenen anderen Nichtmetallen verbindet sich das Kalium ebenfalls direct unter Entwickelung von Licht und Wärme.

Die Hauptquelle der Kaliumverbindungen, welche in der Natur ziemlich verbreitet sind, der Feldspath und ähnliche Silicate, welche einen Hauptbestandtheil der krystallinischen Felsarten bilden, und welche 2 bis 3 Proc. dieses Metalls enthalten. Zur Darstellung von Kaliumverbindungen aber werden diese Mineralien bis jetzt nicht benutzt, da man noch keine einfache und billige Methode kennt, das Kali von der Kieselerde zu trennen, sondern man verwendet dazu die Asche der Landpflanzen, welche reich an Kaliumverbindungen, namentlich Kaliumcarbonat, ist. Die Pflanzen nehmen Kaliumsalze aus dem Boden auf, welcher durch Verwitterung des krystallinischen Gesteins entstanden ist. Durch Auslaugen der Asche und Eindampfen der Lösung erhält man die rohe Pottasche des Handels, aus welcher man andere Kaliumverbindungen darstellt. Kaliumnitrat oder Salpeter findet sich in heissen Gegenden, namentlich in Ostindien, als Auswitterung auf dem Boden; Kaliumchlorid kommt in Steinsalzlagern vor, namentlich ist das von Stassfurth sehr reich daran; dieselbe Verbindung ist im Meerwasser enthalten, und man hat neuerdings einen Plan vorgeschlagen, diese unerschöpfliche Quelle zur technischen Gewinnung von Kaliumsalzen zu verwerthen.

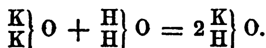
Oxide des Kaliums. Kalium verbindet sich mit Sauerstoff und bildet damit die drei folgenden Verbindungen:



Kaliummonoxid . . . $K_2O$
Kaliumdioxid . . . . $K_2O_2$
Kaliumtetroxid . . . $K_2O_4$.

Die beiden letzteren Verbindungen entstehen, wenn Kalium bei erhöhter Temperatur oxidirt wird; das Kaliummonoxid bildet sich durch Oxidation in vollkommen trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur und ist ein weisses Pulver, welches bei Rothgluth schmilzt und beim Erkalten zu einer grauweissen,

brüchigen Masse erstarrt. Durch sehr starkes Erhitzen kann es verflüchtigt werden. Mit Wasser bildet es unter starker Erhitzung Kaliumhydroxid, dieselbe Verbindung, welche durch Einwirkung von Wasser auf Kalium entsteht:



$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Kaliumhydroxid oder Aetzkali, KHO. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Theil Kaliumcarbonat in 12 Theilen Wasser auf und kocht diese Lösung mit 1 Theil gelöschtem Kalk (Calciumhydroxid). Es entstehen unlösliches Calciumcarbonat und eine Lösung von Aetzkali. Die klar abgegossene Flüssigkeit, welche mit Säuren nicht aufbrausen darf, wird in einer Silberschale zur Trockne verdampft, sodann bis zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse in Metallformen in Stangen ausgegossen. Das feste Aetzkali ist eine weisse krystallinische Substanz, welche sich bei sehr hoher Temperatur unzersetzt verflüchtigt. Es ist in Wasser sehr löslich, zieht, der Luft ausgesetzt, sehr begierig Feuchtigkeit an, zerfliesst und verwandelt sich dann unter Aufnahme von Kohlendioxid in Kaliumcarbonat. Die Lösung, welche Kalilauge genannt wird, reagirt sehr stark alkalisch, hat einen scharf ätzenden Geschmack und zerstört die Haut. Das Aetzkali wird in der Chirurgie als Aetzmittel angewandt; ferner findet es in Künsten und Gewerben (Seifensiederei) und im Labaratorium vielfache Verwendung.

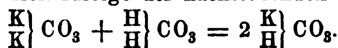
Kaliumnitrat oder Salpeter, $KNO_3$. Dieses Salz kommt, wis schon erwähnt, natürlich vor und wird in bedeutender Menge aus Ostindien nach Europa gebracht; man stellt dasselbe auch künstlich dar durch einen Process, welcher dem ähnlich ist, durch welchen es in der Natur erzeugt wird, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, namentlich thierische Abfälle, mit Holzasche und Kalk mischt und dieses Gemisch in Haufen der Luft aussetzt, wodurch sich nach und nach durch langsame Oxydation des Stickstoffs salpetersaure Salze bilden. Den indischen Rohsalpeter sowohl, als den in den sogenannten Salpeterplantagen erzeugten reinigt man, indem man mit Wasser auslaugt, die Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt, um Calcium- und Magnesiumsalze, welche stets darin enthalten sind, zu entfernen; durch Abdampfen wird die Lösung concentrirt und beim Erkalten scheidet sich der Salpeter

in grossen, dem rhombischen Systeme angehörigen Krystallen aus, welche kein Krystallisationswasser enthalten. 1 Theil Salpeter löst sich in ungefähr 4 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und in 1 Theil kochendem Wasser. Salpeter enthält beinahe die Hälfte seines Gewichtes Sauerstoff und giebt denselben leicht beim Erhitzen mit Kohle und anderen brennbaren Körpern ab, wobei Verpuffung eintritt. Hierauf beruht die Anwendung des Salpeters zur Fabrikation von Schiesspulver und zur Feuerwerkerei.

Schiesspulver ist ein inniges Gemisch von Salpeter, Holzkohle und Schwefel; die Zersetzung, welche beim Entzünden desselben eintritt, ist im Allgemeinen die, dass der Sauerstoff des Salpeters sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxid und Kohlendioxid verbindet, wobei Stickstoff frei wird, und der Schwefel sich mit Sauerstoff und Kalium vereinigt; Schiesspulver enthält den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff in sich und brennt daher auch unter Abschluss der Luft; die heftige explosive Wirkung desselben beruht auf der durch die schnelle Verbrennung erzeugten heftigen Gasentwickelung; die Gase dehnen sich durch die Verbrennungswärme dabei noch bedeutend aus und durch dieses plötzliche Freiwerden eines beträchtlichen Gasvolums entsteht eine Explosion. Die besseren Sorten Schiesspulver enthalten ungefähr 2 Molecüle Salpeter auf 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohlenstoff; dieses Verhältniss hat sich durch längere Erfahrung als das beste herausgestellt; die bei der Verbrennung stattfindende Zersetzung kann jedoch nicht durch eine einfache Gleichung wiedergegeben werden und ist viel verwickelter als die oben angeführte, welche nur den Hauptvorgang beschrieb. Der Verbrennungsrückstand besteht hauptsächlich aus Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat, Kaliumhyposulfit, Kaliumsulfid u. s. w., und die Verbrennungsgase enthalten neben Stickstoff, Kohlendioxid und Kohlenoxid auch freien Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Sorten von Militärpulver:

| | Preussen | England u. Oesterreich | Frankreich | China |
|---|---|---|---|---|
| Salpeter . . . . . . | 75 | 75 | 75 | 75,7 |
| Kohle . . . . . . . | 13,5 | 15 | 12,5 | 14,4 |
| Schwefel . . . . . | 11,5 | 10 | 12,5 | 9,9 |
| | 100 | 100 | 100 | 100 |

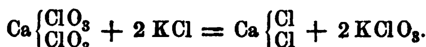
Kaliumcarbonat, $K_2CO_3$. Dieses Salz, welches unter dem Namen Pottasche bekannt ist, wird im Grossen in Russland und Amerika dargestellt. Holzasche wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge zur Trockne verdampft und der Rückstand als rohe Pottasche in den Handel gebracht; dieselbe enthält noch andere Salze, namentlich Kaliumchlorid und Kaliumsulfat; man stellt daraus die gereinigte Pottasche dar, indem man das Rohproduct mit wenig Wasser behandelt, wobei sich vorzugsweise das sehr lösliche Kaliumcarbonat löst und die Beimischungen zurückbleiben. Durch Eindampfen der klaren Lösung erhält man dann ein reineres Product. Die Landpflanzen enthalten Kaliumsalze organischer Säuren, namentlich sind die Blätter und kleineren Zweige reich daran; die Stämme und grösseren Aeste enthalten weniger. Beim Verbrennen werden die organischen Säuren zerstört und Kaliumcarbonat gebildet. Um dieses Salz vollkommen rein zu erhalten, verkohlt man reinen Weinstein (ein saures Kaliumsalz der Weinsäure), zieht die Masse mit Wasser aus und verdampft die filtrirte Lösung. Kaliumcarbonat ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sehr löslich in Wasser ist und deshalb an feuchter Luft zerfliesst; die Lösung hat einen ätzenden Geschmack und reagirt stark alkalisch; dieselbe absorbirt Kohlendioxid reichlich und beim Verdampfen erhält man Kaliumhydrocarbonat, $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3$, welches grosse Krystalle bildet, welche ziemlich löslich in Wasser sind und neutral reagiren; dieses Salz, gewöhnlich doppelt-kohlensaures Kali genannt, bildet sich zufolge der nachstehenden Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}CO_3 = 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3.$$

**Kaliumchlorid**, KCl. Das Vorkommen und die Gewinnung dieses Salzes wurde schon oben erwähnt; dasselbe krystallisirt in Würfeln wie das Kochsalz und wird zur fabrikmässigen Darstellung anderer Kaliumverbindungen vielfach verwendet.

**Kaliumchlorat**, $KClO_3$. Diese Verbindung, deren Bildung unter Chlorsäure beschrieben wurde, wird fabrikmässig auf die Art gewonnen, dass man Kalkmilch unter Erwärmen mit Chlor sättigt und das gebildete Calciumchlorat mit Kaliumchlorid zersetzt:

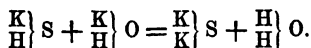


$$Ca\begin{cases}ClO_3\\ClO_3\end{cases} + 2\,KCl = Ca\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2\,KClO_3.$$

Beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Kaliumchlorat in tafelförmigen Krystallen des monoklinischen Systems ab; dasselbe verpufft mit brennbaren Körpern noch heftiger als Salpeter; ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefel detonirt, heftig wenn man mit dem Hammer darauf schlägt; das Salz findet deshalb vielfache Anwendung in der Feuerwerkerei und Darstellung von Zündhölzern und dergleichen Waaren, und wird in der Kattundruckerei als oxidirendes Mittel verwendet.

**Kaliumjodid**, KJ. Bereitet man durch Auflösen von Jod in Kalilauge und Glühen des trocknen Verdampfungsrückstandes. Es ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in Würfeln, ist also isomorph mit Kaliumchlorid; es findet in der Photographie und als wichtiges Arzneimittel Verwendung.

Mit Schwefel bildet Kalium verschiedene Verbindungen, die am besten bekannten sind $K_2S$, $K_2S_2$, $K_2S_3$ und $K_2S_5$. Das Kaliummonosulfit erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge bis zur Sättigung erhält man Kaliumhydrosulfid, $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$, eine Verbindung, welche in gelben Krystallen auftritt und mit Aetzkali sich zu Kaliummonosulfid und Wasser umsetzt:



$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Beide Verbindungen entwickeln mit Säuren Schwefelwasserstoff; dasselbe thun auch die Polysulfide unter Abscheidung von Schwefel, welcher sich dabei als äusserst feines, weissliches Pulver, **Schwefelmilch** genannt, abscheidet:



$$K_2S_5 + 2\,HCl = H_2S + 2\,KCl + 4\,S.$$

Kaliumsulfat, $K_2SO_4$, ist ein Bestandtheil der Pflanzenaschen, besonders der Seepflanzen; es ist ziemlich schwer löslich in Wasser und bildet harte, rhombische Krystalle. Das Kaliumhydrosulfat, $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO_4$, wird als Nebenproduct bei Darstellung der Salpetersäure erhalten.

Kennzeichen der Kaliumverbindungen. Das beste Erkennungsmittel für dieselben ist die violette Färbung, welche dieselben der nicht leuchtenden Gasflamme mittheilen, wenn sie darin verflüchtigt werde; das Spectrum dieser Flamme (siehe Abschnitt Spectralanalyse) besteht nämlich aus zwei hellen Linien, eine im rothen, die andere im violetten Ende des Spectrums. Fast alle Kaliumsalze sind in Wasser löslich; die schwerer löslichen benutzt man, um die Verbindungen dieses Metalls aufzufinden und von anderen Körpern zu trennen.

Setzt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung eines Kaliumsalzes Perchlorsäure oder ein lösliches Perchlorat, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumperchlorat; Weinsäure erzeugt einen ähnlichen Niederschlag, indem sich schwer löslicher Weinstein als krystallinisches Pulver ausscheidet. Kalium-Platinchlorid, $2\,KCl + PtCl_4$, fällt in kleinen, gelben, würfelförmigen Krystallen nieder, wenn man eine Lösung von Platinchlorid mit der eines Kaliumsalzes mischt; die Abscheidung erfolgt schneller auf Zusatz von Weingeist, in welchem diese Verbindung unlöslich ist.

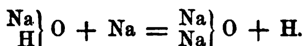
## Natrium.

Atomgewicht 23 = Na.

Dieses Metall wurde von Sir Humphry Davy unmittelbar nach Auffindung des Kaliums entdeckt, durch Zersetzung von Aetznatron mit dem galvanischen Strom. Im Grossen wird dasselbe ähnlich wie Kalium durch Reduction von Natriumcarbonat mit Kohle dargestellt, da sich dabei keine explosive Verbindung bildet, so ist die Gewinnung viel leichter und ungefährlicher. Natrium ist ein silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur weiches Metall, welches das specifische Gewicht 0,97 hat, bei 95,6° schmilzt und bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur sich als farbloser Dampf verflüchtigt.

An der Luft oxidirt es sich rasch; auf Wasser geworfen schwimmt es umher und zersetzt dasselbe unter Bildung von Aetznatron und Freiwerden von Wasserstoff. Die Zersetzung ist weniger heftig als mit Kalium, und der Wasserstoff entzündet sich nur, wenn das Wasser warm ist, oder wenn man dasselbe mit Stärkekleister verdickt, wodurch die geschmolzene Metallkugel, auf einer Stelle festgehalten, sich stärker erhitzt. Das Natrium findet Anwendung zur Darstellung anderer Metalle, namentlich Magnesium und Aluminium, und als kräftiges Reductionsmittel im Laboratorium. Natriumverbindungen sind in der Natur sehr allgemein verbreitet; durch Spectralanalyse kann man die Gegenwart derselben in jedem Stäubchen nachweisen. Natrium ist ein Hauptbestandtheil der krystallinischen Gesteine. Mit Chlor verbunden bildet es das Kochsalz, welches in bedeutender Menge im Seewasser und in Steinsalzlagern auftritt.

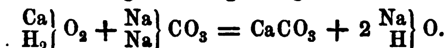
Oxide des Natriums. Wenn Natrium bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen trockner Luft ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in ein weisses Pulver von Natriummonoxid, $Na_2O$, welches dem Kaliummonoxid sehr ähnlich ist und mit Wasser unter Erhitzung Natriumhydroxid, NaHO, bildet; dasselbe kann durch Erhitzen nicht wieder in Wasser und Natriumoxid zerlegt werden; erhitzt man es aber mit Natrium, so wird Wasserstoff frei, und es entsteht Natriummonoxid:



$$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O + H.$$

Natriumdioxid, $Na_2O_2$, entsteht, wenn Natrium in trocknem Sauerstoff erhitzt wird, wobei es mit gelber Flamme verbrennt. Es ist ein gelbliches Pulver, dessen wässerige Lösung sich rasch in Sauerstoff und Natriumhydroxid zersetzt.

Natriumhydroxid oder Aetznatron, NaHO, wird im Grossen ähnlich wie Aetzkali gewonnen, indem man Natriumcarbonat in wässeriger Lösung mit gelöschtem Kalk kocht:



$$\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}CO_3 = CaCO_3 + 2\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O.$$

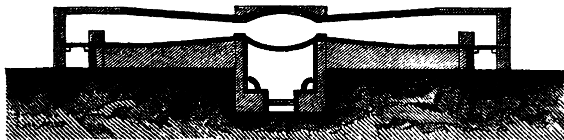
Durch Eindampfen der Lösung, der Natronlauge, und Schmelzen des trocknen Rückstandes erhält man das Aetznatron als weisse krystallinische Masse, welche an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure anzieht. Es schmilzt unter Rothglühhitze und verflüchtigt sich erst bei höherer Temperatur als

Aetzkali, welchem es sonst sehr ähnlich ist. Das Aetznatron findet seine Hauptverwendung in der Seifensiederei.

Natriumchlorid, NaCl. Kochsalz ist die wichtigste Verbindung des Natriums und dient zur Darstellung von fast allen übrigen. In der Natur kommt es sehr verbreitet vor und findet sich als Steinsalz in mächtigen Lagern in Friedrichshall, Stassfurth, Hall in Tirol, Wielictzka in Galizien, Cheshire in England, Spanien u. s. w. Das Seewasser enthält ungefähr 3 Procent Kochsalz; man gewinnt es daraus durch Abdampfen; ebenso aus Salzsoolen oder Quellen, welche aus Steinsalzlagern kommen. Aus wässeriger Lösung setzt es sich bei langsamem Verdampfen in Würfeln ab; das Steinsalz findet sich häufig in sehr reinen durchsichtigen Massen, welche sich leicht in der Richtung der Würfelflächen spalten lassen. 1 Theil Kochsalz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,8 Theilen Wasser; kochendes Wasser nimmt nur unmerklich mehr auf.

Natriumcarbonat, $Na_2CO_3$, wird fabrikmässig in sehr grossem Maassstabe dargestellt und in der Glasfabrikation, der Seifensiederei, zum Bleichen u. s. w. verbraucht. Früher gewann man dieses Salz aus der Asche von Seepflanzen, gerade wie noch jetzt die Pottasche aus der Asche von Landpflanzen erhalten wird; gegenwärtig stellt man es aus dem Kochsalz dar, welches durch eine Reihe von chemischen Vorgängen in Natriumcarbonat übergeführt wird. Das Kochsalz wird zuerst mit Schwefelsäure in einem Ofen erhitzt, wodurch es in Natriumsulfat oder Glaubersalz verwandelt wird. Fig. 48 giebt den Durchschnitt und Fig 49 die Aussenseite eines solchen

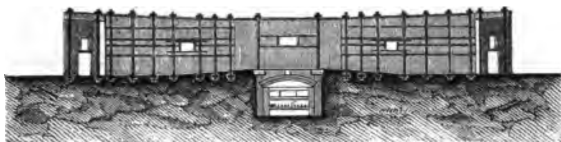
Fig. 48.



Ofens, wie er in den grössten englischen Fabriken in Gebrauch ist In der Mitte über der Feuerung befindet sich eine grosse bedeckte, eiserne Pfanne; an dieselbe schliesst sich an jeder Seite ein Röstofen an. Das Kochsalz wird zuerst in die Pfanne gebracht, die erforderliche Menge Schwefelsäure hinzugesetzt

und erhitzt; die entweichende Salzsäure geht mit den Verbrennungsgasen in einen Rauchfang, welcher dieselben in hohe

Fig. 49.



gemauerte thurmähnliche Cylinder leitet, die mit Coaks oder Ziegelsteinen gefüllt sind, über welche Wasser läuft, das die Salzsäure absorbirt, während Rauch und Gase durch einen hohen Schornstein abgeleitet werden. Sobald die Masse in der Pfanne fest wird, bringt man dieselbe in die Röstöfen, durch welche die Flamme schlägt und wo die Zersetzung zu Ende geführt wird. Das Sulfat wird sodann herausgescharrt, mit seinem gleichen Gewichte Kalkstein und dreiviertel Steinkohle gemischt in dem Sodaofen (50 und 51) zum Schmelzen erhitzt.

Fig. 50.

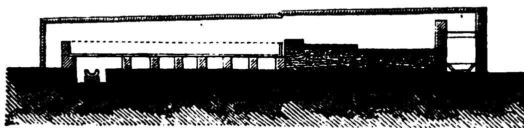


Fig. 51.



Die geschmolzene dunkle Masse wird *rohe Soda* genannt. Die chemischen Veränderungen, welche im Sodaofen vor sich gehen, bestehen darin, dass zuerst die Kohle das Sulfat zu Natriumsulfid reducirt:



$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO.$$

Mit Calciumcarbonat erhitzt, verwandelt sich das Natriumsulfid in Natriumcarbonat:



$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Die rohe Soda wird ausgelaugt, wobei Natriumcarbonat in Lösung geht und unlösliches Calciumsulfid, überschüssiger Kalk, Kohle und Asche zurückbleiben; die Lauge wird sodann eingedampft; zum Erwärmen derselben benutzt man die erhitzte Luft des Sodaofens, welche sonst nutzlos entweichen würde, indem man sie über die Bleipfanne leitet, welche die Sodalösung enthält (Fig. 50). Wenn die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, fängt das Natriumcarbonat an sich auszuscheiden; es wird herausgeschöpft, trocknen lassen und nochmals im Ofen erhitzt und kommt als calcinirte Soda in den Handel. Dieselbe enthält je nach Reinheit 82 bis 95 Procent $Na_2CO_3$, dabei etwas Aetznatron und einige Procente Natriumsulfid, Glaubersalz und Kochsalz. In Grossbritannien werden jährlich über 200,000 Tonnen (à 1056 Kilogramme) Kochsalz in den Sodafabriken verbraucht, welche eine etwa gleiche Menge calcinirter Soda fabriciren.

Löst man Soda in warmem Wasser bis zur Sättigung auf, so scheiden sich beim Erkalten grosse durchsichtige Krystalle aus, welche die Formel $Na_2CO_3 + 10H_2O$ haben und unter dem Namen krystallisirte Soda bekannt sind. Natriumcarbonat kommt auch in der Natur vor als Auswitterung des Bodens in Ungarn und in den Natronseen in Aegypten.

Natriumhydrocarbonat, $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}CO_3$, wird erhalten, wenn man über krystallisirte Soda einen Strom von Kohlendioxid leitet. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen in Natriumcarbonat, Wasser und Kohlendioxid zersetzt. Es findet unter dem Namen doppelt-kohlensaures Natron vielfache Verwendung in der Medicin und zur Bereitung moussirender Getränke.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, findet sich, ein mächtiges Lager bildend, in Süd-Peru und wird in grosser Menge unter dem Namen Chilisalpeter in Europa eingeführt. Man verwendet dasselbe als Düngemittel und zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter. Zum letzteren Zweck mischt man eine concentrirte heisse Lösung mit einer heiss gesättigten von Kaliumchlorid; beim Erkalten krystallisirt Kaliumnitrat aus und Kochsalz bleibt in Lösung.

Natriumsulfat, $Na_2SO_4$, kommt im Handel unter dem Namen Glaubersalz in grossen wasserhaltigen Krystallen vor,

$Na_2SO_4 + 10 H_2O$, die der Luft ausgesetzt verwittern, d. h. unter Abgabe von Wasser in ein weisses Pulver zerfallen. Natriumsulfat findet sich in vielen Mineralquellen, im Meerwasser und in Salzsoolen. Das krystallisirte Salz wird als Arzneimittel verwendet; das wasserfreie, wie es beim Sodaprocess gewonnen wird, benutzt man in der Glasfabrikation.

Die Natriumsalze der unterschwefligen Säure und die der Phosphorsäure wurden schon früher erwähnt.

Natriumborat. Die Borsäure bildet mit Natrium verschiedene Salze; das wichtigste derselben ist der Borax, welcher früher unter dem Namen Tinkal aus Tibet, wo er als Mineral vorkommt nach Europa gebracht wurde. Man stellt jetzt den Borax aus Borsäure und Soda dar; er krystallisirt in wasserhaltigen Krystallen, $Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter starkem Aufblähen und geben in der Glühhitze eine glasartige Masse von geschmolzenem Borax, $Na_2B_4O_7$, welcher zu Löthrohrversuchen, beim Löthen der Metalle und als Flussmittel bei Schmelzoperationen verwendet wird, indem das Salz wie das Bortrioxid die Eigenschaft hat, viele Metalloxide beim Schmelzen aufzulösen.

Natriumsilicat. Durch Zusammenschmelzen von Soda mit Kieselerde (Sand) erhält man eine glasartige Masse, welche in Wasser sich beim Kochen löst. Diese Lösung findet unter dem Namen Wasserglas Verwendung, um Holz, Leinwand u. s. w. unverbrennlich zu machen und gegen die Einflüsse des Wetters zu schützen.

Kennzeichen der Natriumverbindungen. Alle Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des der Antimonsäure, welches nur sehr wenig löslich ist. Die Gegenwart einer Natriumverbindung weist man dadurch nach, dass man dieselbe in der farblosen Gasflamme erhitzt, welche sich dabei intensiv gelb färbt und deren Spectrum aus einer einzigen hellen gelben Linie besteht.

## Cäsium und Rubidium.

Diese zwei Metalle, welche vermittelst der Spectralanalyse 1860 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt wurden, haben in allen ihren Verbindungen eine so grosse Aehnlichkeit mit denen des Kaliums, dass sie früher gar nicht davon unterschieden worden sind. Dieselben sind in der Natur ziemlich verbreitet, aber immer nur in höchst geringer Menge vorhanden. Zuerst wurden sie in der Mutterlauge der Dürkheimer Saline aufgefunden, später aber in vielen anderen Quellen, in mehreren Mineralien, in Pflanzenaschen u. s. w. nachgewiesen. Ihre Verbindungen kommen immer mit Kaliumverbindungen zusammen vor; zur Trennung benutzt man ihre Platindoppeltchloride; kocht man ein Gemenge derselben mit Wasser aus, so löst sich vorzugsweise das Kaliumsalz. Durch Zersetzung der geschmolzenen Chloride mit dem galvanischen Strom lassen sich die Metalle isoliren. Rubidium kann auch auf dieselbe Weise wie Kalium dargestellt werden; es ist demselben äusserst ähnlich, hat das specifische Gewicht 1,52 und giebt einen grünblauen Dampf.

## Lithium.

Atomgewicht 7 = Li.

Lithiumverbindungen finden sich allgemein verbreitet, aber immer nur in sehr geringer Menge, gewöhnlich zusammen mit anderen Metallen der Alkalien. Einige Silicate, namentlich gewisse Arten von Glimmer, enthalten Lithium in etwas grösserer Menge; auch in Quellwassern hat man dasselbe aufgefunden; namentlich ist eine Quelle in Cornwallis reich daran.

Durch Elektrolyse des Lithiumchlorids erhält man das Metall, welches silberweiss ist, bei 180$^0$ schmilzt, das specif. Gewicht 0,59 hat und demnach das leichteste der Metalle ist. Das Lithium bildet das Verbindungsglied der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, indem das Carbonat und das Phosphat in Wasser schwer lösliche Salze sind. Alle Lithiumverbindungen färben die Flamme prachtvoll carminroth; das Spectrum derselben besteht aus einer glänzend rothen Linie.

## Ammoniumverbindungen.

Ammoniak verbindet sich direct mit allen Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche eine grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kaliumverbindungen zeigen und mit denselben isomorph sind. Man nimmt in denselben eine Atomgruppe Ammonium, $NH_4$, an, welche die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielt und sich wie ein Metall verhält, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kaliumchlorid . . . . | $KCl$ | Ammoniumchlorid . . | $NH_4Cl$ |
| Kaliumsulfat . . . . | $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$ | Ammoniumsulfat . . . | $\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_4$ |
| Kaliumhydrosulfid . . | $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$ | Ammoniumhydrosulfid | $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S$ |

Das Radical Ammonium $\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}$ kennt man im freien Zustande als eine blaue, metallisch glänzende Flüssigkeit, welche nur unter starkem Druck und Abkühlung sich für einige Zeit hält und sehr leicht in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt. Bringt man Natriumamalgam in eine Auflösung von Ammoniumchlorid, so entsteht Natriumchlorid und das frei werdende Ammonium vereinigt sich mit dem Quecksilber zu einer leichten schwammigen, metallglänzenden Masse, welche auf Wasser schwimmt. Dieselbe zerfällt nach kurzer Zeit wieder in Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak.

Ammoniumchlorid oder Salmiak, $NH_4Cl$, wird im Grossen dargestellt durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Sublimation des Rückstandes, um theerartige Körper zu entfernen. Der sublimirte Salmiak bildet faserige Massen; aus wässeriger Lösung krystallisirt er in kleinen, undeutlichen Krystallen des regulären Systems. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen.

Ammoniumcarbonat. Das normale Salz $(NH_4)_2CO_3$ ist eine sehr unbeständige Verbindung, die sich an der Luft schnell unter Entweichen von Ammoniak zersetzt. Erhitzt man Salmiak mit Kreide, so sublimirt ein Salz als eine durchscheinende Masse, welches im Handel den Namen kohlensaures Ammoniak führt und eine Verbindung von Ammoniumcarbonat mit Koh-

lendioxid ist, $(NH_4)_4C_3O_8 = \left.\begin{matrix}(CO)_3\\(NH_4)_4\end{matrix}\right\} O_5$; dasselbe riecht nach Ammoniak, ist leicht flüchtig und verwandelt sich allmälig an der Luft durch Aufnahme von Wasser und Kohlendioxid in Ammoniumhydrocarbonat, $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\} CO_3$, welches dem entsprechenden Kaliumsalz isomorph ist und manchmal im Guano vorkommt.

Ammoniumnitrit, $NH_4NO_2$, erhält man durch Doppelzersetzung von Ammoniumchlorid und Silbernitrit. Lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume verdunsten, so bleibt das Salz als undeutlich krystallinische Masse zurück. Beim Erhitzen für sich oder in wässeriger Lösung zerfällt es in Stickstoff und Wasser.

Ammoniumnitrat, $NH_4NO_3$. Durch Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure erhalten, krystallisirt in langen, biegsamen Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es erst und zersetzt sich über 230° in Wasser und Stickoxydul.

Ammoniumphosphate. Das normale Salz $(NH_4)_3PO_4$ entsteht, wenn man Phosphorsäure und Ammoniak in concentrirter Lösung zusammenbringt und scheidet sich krystallinisch ab. Beim Trocknen verliert es Ammoniak und geht in $(NH_4)_2HPO_4$ über, das in langen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen auftritt. Kocht man seine Lösung, so krystallisirt beim Erkalten $(NH_4)H_2PO_4$ in quadratischen Säulen aus.

Alle drei Salze lassen beim Glühen einen Rückstand von Metaphosphorsäure.

Ammonium-Natriumphosphat, $NH_4NaHPO_4$, gewöhnlich Phosphorsalz genannt, wird bei Löthrohrreactionen benutzt, da es beim Glühen in glasartiges Natriummetaphosphat übergeht, das viele Metallverbindungen mit charakteristischen Färbungen beim Zusammenschmelzen auflöst.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, wird im Grossen dargestellt aus Gaswasser und Schwefelsäure. Es ist isomorph mit Kaliumsulfat und wird in der Alaunfabrikation und als Dünger verwendet. Es kommt auch als Mineral vor und wird Mascagnin genannt.

Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$. Bringt man trocknen Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Ammoniakgas bei — 18° zusammen, so scheidet sich diese Verbindung in farblosen Krystallen ab. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es Ammoniak und verwandelt sich in Ammoniumhydrosulfid, $(NH_4)HS$, das farblose Krystalle bildet, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt und über 50° in Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerfällt. Eine wässerige Lösung dieser Verbindung wird im Laboratorium häufig als Reagens und Trennungsmittel verwendet. Man stellt dieselbe dar, indem man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in Ammoniakflüssigkeit leitet. Die farblose Lösung, welche unangenehm nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht, färbt sich bei Luftzutritt nach und nach gelb, indem sich Polysulfide des Ammoniums und Wasser bilden.

---

Hydroxylamin, $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$. Diese basische Verbindung, welche als Ammoniak anzusehen ist, in dem ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist, bildet sich durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxid. Zu ihrer Darstellung bringt man Ammoniumnitrat unter Abkühlen mit Zinn und Salzsäure zusammen oder leitet Stickoxid durch ein Gemisch der zwei letzten Körper. Das Hydroxylamin ist nur in wässeriger Lösung bekannt; man erhält diese, indem man das schwefelsaure Salz mit Barytwasser zersetzt. Beim Kochen derselben verflüchtigt sich ein Theil der Base mit den Wasserdämpfen; der grösste Theil aber zersetzt sich unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Ammoniak. Mit den Säuren bildet das Hydroxylamin Salze, die zum Theil schön krystallisiren.

Das Nitrat, $NH_3(OH)NO_3$, ist eine dicke Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Wasser und Stickoxid zerfällt. Das Sulfat, $(NH_3OH)_2SO_4$, bildet grosse durchsichtige Krystalle.

---

## Metalle der alkalischen Erden.

Calcium.
Strontium.
Barium.

### Calcium.

Atomgewicht 40 = Ca.

Das Calcium ist ein wichtiger Bestandtheil der festen Erdkruste und kommt als Silicat in den älteren krystallinischen Gesteinen, und als Carbonat oder Kalkstein, Kreide, Marmor und als Sulfat oder Gyps, mächtige Schichten bildend, in den geschichteten Formationen vor. Das Metall erhält man durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides oder durch Erhitzen des Jodides mit Natrium als ein hellgelbes Metall von 1,58 specifischem Gewicht, das sich schnell an der Luft oxydirt und zu Kalk zerfällt. Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Verbrennen des Metalles.

Calciumoxid oder Kalk, $CaO$, erhält man durch Glühen des reinen Carbonats z. B. des weissen Marmors; im Grossen stellt man dieses Oxid durch Erhitzen von gewöhnlichem Kalkstein in Kalköfen dar.

Der Kalk ist eine spröde, weisse, unschmelzbare Substanz, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung vereinigt und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt, welches aus Calciumhydroxid, $Ca(OH_2)$, oder gelöschtem Kalk besteht; dasselbe löst sich in 730 Theilen kaltem, aber nur in 1300 Theilen kochendem Wasser; die Lösung, Kalkwasser genannt, reagirt alkalisch. Der gelöschte Kalk zerfällt beim Glühen wieder in Kalk und Wasser; er nimmt mit grosser Begierde Kohlendioxid aus der Luft auf, und auf dieser Eigenschaft beruht theilweise das Festwerden des Mörtels und der Cemente; da dieselben Sand enthalten, so entsteht auch mit der Zeit Calciumsilicat, welches die Festigkeit des Mörtels erhöht. Hydraulische Mörtel erhält man durch gedindes Brennen von thon- und kieselhaltigem Kalkstein; man benutzt dieselben zu Bauten unter Wasser, indem sie mit Wasser in Berührung erhärten durch Bildung von Calcium- und Aluminiumsilicaten. Der Kalk wird im Acker-

bau zur Verbesserung des Bodens häufig verwendet; seine Wirkung beruht darauf, dass er in schwerem Thonboden die Silicate zersetzt und Kaliumverbindungen in löslicher Form frei macht, welche dann leicht von den Pflanzen aufgenommen werden können; ausserdem wirkt derselbe zerstörend auf organische Stoffe und bewirkt daher schnellere Verwesung von Wurzeltheilen und anderen Pflanzenüberresten, wenn solche in zu grosser Menge im Boden enthalten sind.

Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk), $CaCO_3$, tritt in mächtigen Massen, ganze Gebirgsketten bildend, als Kalkstein, Marmor, Kreide u. s. w. auf; mit Magnesiumcarbonat verbunden bildet er die Felsart Dolomit. Viele dieser mächtigen Ablagerungen, wie z. B. die Kreide, bestehen aus Ueberresten winziger Seethiere. Der unorganische Bestandtheil der Eierschalen und Muscheln sowie der Korallen, welche im Stillen Ocean ganze Inselgruppen aufgebaut haben, ist vorzugsweise Calciumcarbonat. In Rhomboëdern krystallisirt bildet es den Kalkspath, Fig. 52; es tritt aber auch als Arragonit in rhombischen Krystallen, Fig. 53, auf und ist also dimorph. In reinem

Fig. 52.

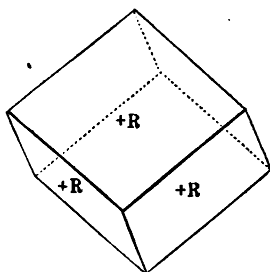
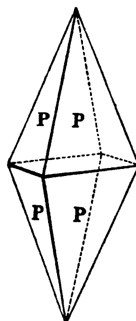



Fig. 53.




Wasser ist das Calciumcarbonat fast unlösich, kohlensäurehaltiges löst es aber auf, und alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser enthält das Carbonat in dieser Form; der Luft ausgesetzt, entweicht die Kohlensäure und Calciumcarbonat wird niedergeschlagen; hierauf beruht die Bildung von Tropfstein in vielen Höhlen; dasselbe findet beim Kochen statt, wobei sich

das Carbonat als feste krystallinische Kruste an den Wänden des Gefässes ausscheidet und den sogenannten Kesselstein

Fig. 52.

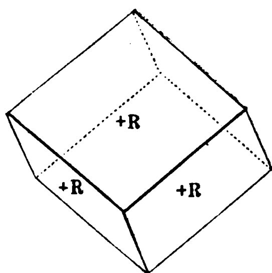
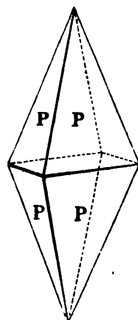



Fig. 53.




bildet, dessen Auftreten man verhindern oder doch verringern kann, wenn man dem Wasser Salmiak zusetzt, wodurch lösliches Calciumchlorid und flüchtiges Ammoniumcarbonat entstehen. Wasser, welches Kalksalze in Lösung enthält, wird hartes Wasser genannt; dasselbe eignet sich nicht zum Waschen, da es mit Seife keinen Schaum erzeugt, weil sich unlösliche Kalkseife bildet; enthält es nur Calciumcarbonat, so kann es durch Kochen weich gemacht werden, oder auch durch Zusatz von wenig Kalkmilch, so dass alle freie Kohlensäure gebunden wird.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, kommt als Mineral vor, welches Anhydrit genannt wird; mit Wasser verbunden bildet es den Gyps, $CaSO_4 + 2H_2O$, welcher häufig in monoklinischen Krystallen als Marienglas und krystallinisch als Alabaster auftritt.

Gyps ist in 400 Theilen Wasser löslich und in den meisten Quellwassern enthalten; gypshaltiges Wasser kann durch Kochen nicht weich gemacht werden, da sich der Gyps nicht niederschlägt, man nennt es daher permanent hart zum Unterschied vom temporär harten, welches Calciumcarbonat gelöst enthält. Durch gelindes Erhitzen verliert der Gyps sein Wasser; der gebrannte Gyps verbindet sich mit Wasser befeuchtet wieder mit 2 Molecülen desselben, und die Masse erhärtet nach kurzer Zeit; hierauf beruht seine Anwendung zu Abdrücken, Formen, Figuren u. s. w.

Calciumchlorid, $CaCl_2$, stellt man durch Auflösen von Kreide oder Marmor in Salzsäure dar; die Lösung zur Syrupsdicke verdampft, setzt beim Erkalten grosse, spiessförmige Krystalle von der Formel $CaCl_2 + 6H_2O$ ab, welche an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen. Beim Erhitzen verwandeln sie sich unter Abgabe von Wasser in eine poröse Masse, $CaCl_2 + 2H_2O$, welche ebenfalls Feuchtigkeit mit grosser Begierde anzieht und als Trockenmittel für Gase und Flüssigkeiten häufig benutzt wird. Stärker erhitzt entweicht alles Wasser; die Masse schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Chlorkalk, $Ca\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases}$, dessen Darstellung schon früher erwähnt wurde, bildet ein weisses, schwach nach Chlor riechendes Pulver. Versetzt man eine klare Auflösung desselben mit einer geringen Menge von Kobaltoxid und erhitzt, so tritt eine regelmässige Entwickelung von Sauerstoff ein, und es entsteht Calciumchlorid; dieselbe Wirkung wie Kobaltoxid haben andere Oxide, wie die des Eisens, Mangans, Kupfers u. s. w. Dieselbe beruht darauf, dass sich unter Sauerstoffaufnahme höhere Oxide bilden, welche aber in der Wärme sehr unbeständig sind und wieder in Sauerstoff und das niedere Oxid zerfallen, welches dem Hypochlorit wieder Sauerstoff entzieht u. s. w. Die Oxide dienen also gewissermaassen als Sauerstoffträger, und wahrscheinlich beruht ihre Wirkung bei der Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat auf derselben Ursache.

Calciumfluorid oder Flussspath, $CaFl_2$, tritt als Mineral in grossen würfelförmigen, oft schön gefärbten Krystallen auf und findet sich in Sachsen, Böhmen, am Harz, Derbyshire in England u. s. w. Ausser zur Darstellung von Flusssäure dient er als Flussmittel bei Schmelzoperationen.

Die Phosphate des Calciums wurden schon unter Phosphor erwähnt. Ein bekanntes, schön krystallisirtes Mineral ist der Apatit, $Ca_5\begin{cases}3PO_4\\Fl\end{cases}$; derselbe kommt unter dem Namen Phosphorit als derbes Gestein in Estramadura in Spanien in beträchtlichen Massen vor und wird wie andere natürlich vorkommende Phosphate als Düngemittel verwendet, um dem Boden die für die Pflanzen nothwendige Phosphorsäure zuzuführen.

Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die Flamme gelbroth; dieselbe giebt ein eigenthümliches Spectrum, das aus orange und grüngefärbten Linien besteht, und vermittelst dessen man die Gegenwart von Calcium leicht nachweisen kann.

## Strontium.

Atomgewicht 87,5 = Sr.

Dieses Element ist nicht sehr verbreitet und tritt vorzugsweise in einigen Mineralien auf, als Carbonat im Strontianit und als Sulfat im Cölestin. Das Meerwasser und das gewisser Quellen enthalten ebenfalls kleine Mengen von Strontiumverbindungen. Das Metall kann durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides erhalten werden; es ist gelblich weiss, hat das specifische Gewicht 2,54 und hat die grösste Aehnlichkeit mit Calcium.

Strontiumoxid oder Strontian, $SrO$, stellt man durch Glühen von Strontiumnitrat dar; es verbindet sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung zu Strontiumhydroxid, $Sr(OH)_2$ welches durch Glühen gleich dem gelöschten Kalk zerlegt wird; in heissem Wasser ist es ziemlich löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten als Hydrat, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$; die Lösung desselben ist stark alkalisch und ätzend.

Zur Darstellung der Strontiumsalze benutzt man den Strontianit; durch Auflösen desselben in Salpetersäure erhält man das Strontiumnitrat, ein Salz, welches in der Feuerwerkerei vielfach benutzt wird; die flüchtigen Strontiumverbindungen haben nämlich die Eigenschaft, die Flamme schön carminroth zu färben; das Spectrum derselben ist sehr charakteristisch durch eine gelbrothe und eine blaue Linie.

## Baryum.

Atomgewicht 137 = Ba.

Das Baryum findet sich in der Natur wie das Strontium als Sulfat oder Schwerspath und als Carbonat oder Witherit; das reine Metall ist noch wenig bekannt, es wird als ein unschmelzbares Pulver erhalten auf ähnliche Weise, wie die vor-

hergehenden Metalle, mit denen es grosse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften zeigt.

Baryummonoxid oder Baryt, BaO, wird wie der Strontian durch Glühen von Baryumnitrat erhalten und bildet eine poröse, grauweisse Masse, die sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung verbindet und Baryumhydroxid bildet, $Ba(OH)_2$ ein weisses Pulver, das in der Glühhitze ohne Wasserverlust schmilzt. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser leicht auf und krystallisirt aus der kalten Lösung in grossen Krystallen, welche Wasser enthalten, $Ba(OH)_2 + 8H_2O$; die Lösung ist ätzend und stark alkalisch.

Baryumdioxid, $BaO_2$. Erhitzt man Baryt in einem Sauerstoffstrome auf 300 bis 400°, so nimmt er 1 Atom Sauerstoff auf und bildet Baryumdioxid; beim Glühen der Verbindung entweicht dieser Sauerstoff wieder; es wurde desshalb der Vorschlag gemacht, die Zersetzung zu benutzen, um reinen Sauerstoff aus der Luft im Grossen darzustellen, indem man, sobald das Dioxid durch Glühen zersetzt ist, die Temperatur schnell erniedrigt und Luft über den Baryt leitet, welcher sich wieder durch Sauerstoffaufnahme in Dioxid verwandelt, das man wieder durch Glühen zersetzt. Baryumdioxid hat keine basischen Eigenschaften; mit Säuren entwickelt es Sauerstoff oder bildet Wasserstoffdioxid.

Baryumchlorid, $BaCl_2$, ist das wichtigste Baryumsalz und wird durch Auflösen von Witherit in Salzsäure und Krystallisiren der Lösung erhalten; die Krystalle enthalten Wasser und haben die Formel $BaCl_2 + 2H_2O$; es wird häufig im Laboratorium als Fällungsmittel für Sulfate gebraucht. Baryumsulfat, $BaSO_4$, das als Mineral den Namen Schwerspath führt, welcher das specifische Gewicht 4,6 hat (βαρύς, schwer), ist eines der unlöslichsten Salze und fällt augenblicklich als weisses Pulver nieder, wenn man Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat zu der Lösung eines Baryumsalzes setzt. Dieser Niederschlag wird im Grossen dargestellt und unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe benutzt. Der zu feinem Pulver gemahlene Schwerspath wird mit Bleiweiss gemischt, um die geringeren Sorten des letzteren darzustellen.

Baryumnitrat, $Ba_2(NO_3)$, krystallisirt in regulären Octaëdern und wird wie das Chlorid verwendet. Baryumsulfid,

BaS, erhält man, wenn Schwerspath mit Kohle innig gemischt heftig geglüht wird; dasselbe ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei in Baryumhydroxid und Baryumhydrosulfit.



$$2\,BaS + 2\,H_2O = BaH_2S_2 + BaH_2O.$$

Säuren zersetzen es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Baryumsalzen, welche man häufig aus dieser Verbindung statt aus Witherit darstellt.

Die Baryumsalze haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des Strontiums; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, welche mit Lösungen der ersteren einen unlöslichen Niederschlag von Kieselfluorbaryum giebt, während Strontiumsalze davon nicht gefällt werden. Die flüchtigen Verbindungen des Baryums färben die Flamme grün; das Spectrum besteht aus mehreren hellen Linien, von denen besonders die grünen charakteristisch sind.

---

## Erdmetalle.

### Aluminium.

Atomgewicht 27.4 = Al.

Aluminium ist ein Hauptbestandtheil der krystallinischen Silicate, sowie der Schiefergebirge, des Thons, Mergels u. s. w. Man erhält das Metall durch Erhitzen von Aluminiumchlorid mit Natrium; dasselbe ist silberweiss, glänzend und geschmeidig. Man stellt es im Grossen dar und verwendet es wegen seiner Leichtigkeit (specifisches Gewicht 2,56) und seines hübschen Glanzes zu Schmucksachen, optischen Instrumenten u. s. w.

Aluminiumoxid oder Alaunerde, $Al_2O_3$, ist das einzige bekannte Oxid und findet sich krystallisirt als Korund, ein sehr hartes Mineral, welches das specifische Gewicht 3,9 hat und dessen gefärbte Varietäten den Saphir und Rubin bilden; der unreine Korund ist unter dem Namen Smirgel bekannt. Setzt man Ammoniak zu der Lösung eines Aluminiumsalzes, so erhält

man einen weissen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxid, $\left.\begin{matrix}Al_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$, welches beim starken Erhitzen sich unter Verlust von Wasser in ein weisses amorphes Pulver von Alaunerde verwandelt. Die reine Alaunerde schmilzt nur im Knallgasgebläse und wird im geschmolzenen Zustande von Säuren gar nicht, als amorphes Pulver nur langsam angegriffen; das Hydroxid dagegen löst sich leicht, sowohl in verdünnten Säuren, als auch in Kali- und Natronlauge. Alaunerde ist eine schwache Basis; die Lösungen der Salze reagiren sauer und schmecken süsslich zusammenziehend; dieselben werden in der Färberei und Kattundruckerei vielfach als Beizmittel angewandt, indem die Alaunerde die Eigenschaft hat, mit vielen organischen Farbstoffen unlösliche Verbindungen (Lackfarben) zu bilden, welche in den Poren des Zeuges fixirt, sich nicht durch Waschen entfernen lassen.

Aluminiumchlorid, $Al_2Cl_6$, erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Kohle und Alaunerde in einem Strome von Chlorgas als eine weisse krystallinische Masse, welche sich destilliren lässt und an der Luft rasch Feuchtigkeit an sich zieht.

Aehnlich verhalten sich die Verbindungen mit Brom, Jod und Fluor. Aluminiumnatriumfluorid, $Al_2Fl_6 + 6\,NaFl$, kommt als Mineral unter dem Namen Kryolith in mächtigen Massen in Grönland vor und kann statt des Chlorides zur Darstellung des Metalles benutzt werden.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, wird im Grossen dargestellt durch Erhitzen von Thon mit concentrirter Schwefelsäure; es wird statt des Alauns in der Färberei verwendet; das im Handel vorkommende Salz enthält Kieselsäure und andere aus dem Thon herstammende Beimischungen. Mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat bildet es Doppelsalze, welche unter dem Namen Alaune bekannt sind; dieselben sind die einzigen Salze des Aluminiums, welche gut krystallisiren und daher leicht rein erhalten werden können. Der Kaliumalaun, $\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\}4\,SO_4 + 24\,H_2O$, krystallisirt in grossen regulären Octaëdern und wurde früher hauptsächlich aus Alaunschiefer dargestellt, einem schieferigen Thon, welcher Steinkohle oder Braunkohle und Eisenkies, $FeS_2$, enthält; durch Rösten wird die letztere Verbindung oxidirt, und verwandelt sich der Luft ausgesetzt in Gegenwart von

Wasser in Schwefelsäure, welche das Aluminiumsilicat zersetzt; durch Auslaugen erhält man eine concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat, zu der man eine Lösung eines Kaliumsalzes fügt, worauf man den Alaun auskrystallisiren lässt. Anstatt des Kaliumalauns wird jetzt hauptsächlich der Ammoniumalaun, $\left.\begin{matrix}Al_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + 24H_2O$, technisch verwendet und im Grossen fabricirt, indem man gerösteten kohlenhaltigen Schieferthon mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, und in diese Flüssigkeit den Dampf des Ammoniakwassers der Gasfabriken einbläst. Man kennt eine Reihe von Salzen, welche dieselbe Krystallform und entsprechende Zusammensetzung wie Alaun haben, die aber anstatt Aluminium die isomorphen Metalle Eisen, Chrom und Mangan enthalten; dieselben werden mit dem allgemeinen Namen Alaune bezeichnet. Hat man mehrere derselben in einer Lösung zusammen, so krystallisiren dieselben daraus zusammen in denselben Krystallen aus und lassen sich auf diese Weise nicht trennen. Die verschiedenen Arten von Thon sind wasserhaltige Aluminiumsilicate, welche durch Verwitterung von Feldspath und ähnlicher Felsarten entstanden sind; die Formel des Feldspathes ist $\left.\begin{matrix}3\,Si\\Al\,K\end{matrix}\right\} O_8$; beim Verwittern bilden sich lösliche Kaliumsalze, welche vom Wasser ausgewaschen werden, und Thon bleibt zurück; der reinste Thon ist der Porzellanthon oder Kaolin, welcher frei von Eisen und anderen Beimengungen ist. Dem Feldspathe ähnliche Doppelsilicate von Aluminium und den Alkali- und Erdalkalimetallen treten sehr häufig als schön krystallisirte Mineralien auf, wie Granat, Idokras, Glimmer u. s. w. Einige natürlich vorkommende Silicate wie Stilbit und Analcim enthalten Krystallwasser und werden Zeolite genannt.

Die löslichen Aluminiumsalze lassen sich daran erkennen, dass sie mit Ammoniak einen Niederschlag geben, welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst, aber in Natronlauge löslich ist. Erhitzt man eine Aluminiumverbindung, mit der Lösung eines Kobaltsalzes befeuchtet, auf Kohle vor dem Löthrohr, so färbt sie sich schön blau.

## Glas, Porzellan und Thonwaaren.

Die Silicate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; die der Erdalkalimetalle sind unlöslich und krystallinisch, werden

aber durch Säuren zersetzt; eine Verbindung der beiden Arten dagegen wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen, sie ist amorph und wird Glas genannt. Die verschiedenen Arten von Glas, welche technisch verwendet werden, unterscheiden sich durch ihre chemische Zusammensetzung und zeigen entsprechend derselben verschiedene Eigenschaften. Man unterscheidet:

1. Natronglas, welches aus Natrium- und Calciumsilicat besteht und zu Fensterglas, Flaschen, chemischen Apparaten u. s. w. benutzt wird.

2. Kaliglas oder böhmisches Glas, welches Kalium anstatt Natrium enthält; dasselbe ist schwerer schmelzbar als das Natronglas und wird zu Luxusgegenständen sowohl als zu chemischen Geräthschaften, welche Glühhitze ertragen müssen, wie Verbrennungsröhren, verarbeitet.

3. Bleiglas oder Flintglas enthält Kalium- und Bleisilicate; dasselbe hat ein hohes specifisches Gewicht, ist leicht schmelzbar und stark lichtbrechend und wird zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen benutzt; in England werden aus demselben allgemein die im Haushalte nöthigen Glasgefässe dargestellt.

4. Gemeines grünes Glas ist ein unreines Gemisch der Silicate von Natrium, Calcium, Aluminium, Eisen u. s. w. und wird für solche Zwecke verwendet, bei denen weder auf Feinheit noch Farbe des Glases etwas ankommt.

Die Darstellung der feineren Glassorten verlangt eine sorgfältige Auswahl reiner Materialien sowohl, als Sorgfalt in der Darstellung; gewöhnlich setzt man zu dem Gemische ein Viertel oder die Hälfte seines Gewichtes Glasscherben von derselben Sorte. Die fertigen Glaswaaren müssen sehr langsam in besonderen Oefen abgekühlt werden; rasch gekühltes Glas ist ausserordentlich spröde und zerbrechlich; dies rührt davon her, dass die einzelnen Theile beim raschen Erkalten sich unregelmässig zusammenziehen und in einer gewissen Spannung verharren. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung verschiedener Glassätze:

**Fensterglas.**

| | | |
|---|---|---|
| Quarzsand | 100 | Thle. |
| Kalk | 36 | „ |
| Calcinirte Soda | 24 | „ |
| Glaubersalz | 12 | „ |
| Arsenoxid | 1/8 | „ |
| Glasscherben | 100 | „ |

**Spiegelglas.**

| | | |
|---|---|---|
| Reiner Sand | 100 | Thle. |
| Kalk | 5 | „ |
| Calcinirte Soda | 35 | „ |
| Arsenoxid | 1/5 | „ |
| Glasscherben | 100 | „ |

**Böhmisches Glas.**

| | | |
|---|---|---|
| Reiner Sand | 100 | Thle. |
| Gereinigte Pottasche | 36 | „ |
| Kreide | 8 | „ |
| Braunstein | 3/4 | „ |
| Glasscherben | 40 | „ |

**Flintglas.**

| | | |
|---|---|---|
| Reiner Sand | 100 | Thle. |
| Mennige | 20 | „ |
| Gereinigte Pottasche | 40 | „ |
| Salpeter | 2 | „ |
| Glasscherben | 50 — 100 | „ |

Gefärbte Gläser bilden sich, wenn gewisse Metalloxide in kleiner Menge im geschmolzenen Glase aufgelöst werden. So verdankt das grüne Flaschenglas seine Farbe dem Eisenoxydul, die Oxide des Mangans färben das Glas violett. Um reines weisses Glas zu erzeugen, setzt man etwas Braunstein hinzu; es ist nämlich sehr schwierig, ganz eisenfreie Materialien zu erhalten, und das Glas würde grünlich gefärbt sein, wenn nicht diese Farbe durch das complementäre Violett, welches der Braunstein erzeugt, aufgehoben würde. Zu demselben Zwecke setzt man Arsenoxid zu, welches das Eisenoxidul höher oxidirt und dadurch die grüne Färbung verhindert. Unechte Edelsteine stellt man aus leichtflüssigem, stark glänzendem und lichtbrechendem Bleiglase dar; Kobaltoxid färbt dasselbe blau wie Saphir, Eisenoxid gelb wie Topas, Kupferoxidul rubinroth, Chromoxid smaragdgrün u. s. w.

Porzellan- und Thonwaaren bestehen aus gebranntem Thon, einem mehr oder weniger reinen Aluminiumsilicat; dieselben werden mit einer Glasur, d. i. einem bei hoher Temperatur schmelzbaren Glase überzogen, um das sonst poröse Material wasserdicht zu machen und ihm zugleich mehr Stärke zu verleihen. Zu den feineren Porzellansorten verwendet man den reinsten weissen Kaolin, mit dem man gepulverten Feldspath und häufig auch etwas Kreide und feinen Quarzsand mischt, welche beim Brennen schmelzen und die Masse durchscheinend machen; die gebrannten Gefässe werden mit einer Glasur von

Feldspath überzogen, indem man dieselben in Wasser, in welchem feingepulverter Feldspath aufgerührt ist, taucht; die poröse Masse saugt Wasser auf und bedeckt sich mit einer Schicht, das Pulver, welches nach dem Trocknen durch ein zweites Brennen verglast wird. Porzellangefässe werden bei chemischen Arbeiten vielfach gebraucht, da deren Glasur von Säuren nicht angegriffen wird. Steinzeug und gewöhnliche Töpferwaaren werden mit einer sogenannten Salzglasur überzogen, die man dadurch erhält, dass man in den Töpferofen Kochsalz wirft, welches verdampft und in Berührung mit dem Thon und Wasserdampf Chlorwasserstoff und schmelzbares Natrium-Aluminium-Silicat bildet, welches die Waare mit einer dünnen Schicht überzieht; statt dieser Glasur wendet man häufig auch ein leicht schmelzbares Bleiglas an.

Die unter dem Namen Ultramarin bekannte blaue Farbe erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Porzellanthon, calcinirter Soda, Schwefel und Holzkohle; dieselbe enthält ein Natrium-Aluminium-Silicat, verbunden mit einem Sulfid des Natriums; verdünnte Säuren zersetzen dieselbe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel und Kieselsäure. Dieselbe Verbindung findet sich als seltenes Mineral, welches den Namen Lasurstein führt.

---

Die übrigen Erdmetalle kommen nur in wenigen seltenen Mineralien vor und haben keine besondere Wichtigkeit.

---

## Metalle der Zinkgruppe.

Beryllium. Cadmium.
Magnesium. Indium.
Zink.

### Beryllium.

Atomgewicht 9,3 = Be.

Dieses Metall findet sich in einigen Mineralien, namentlich dem Beryll $\left.\begin{matrix} Si_6 \\ Al_2Be_3 \end{matrix}\right\} O_{18}$; eine Abart des Berylls ist der Smaragd,

welcher seine schön grüne Farbe einer kleinen Menge Chromoxid verdankt. Die Berylliumsalze zeichnen sich durch ihren süssen Geschmack aus.

## Magnesium.

Atomgewicht 24 = Mg.

Das Magnesium ist ein Bestandtheil vieler Silicate und anderer Mineralien; der in mächtigen Schichten auftretende Dolomit besteht aus Calcium- und Magnesium-Carbonat; das Seewasser und einige Quellen, die sogenannten Bitterwasser, enthalten das Sulfat und Chlorid in Lösung. Das Metall wird im Grossen dargestellt durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium; es ist silberweiss, zähe, hat das specifische Gewicht 1,74, schmilzt bei dunkler Rothglühhitze; bei heller Rothgluth kocht es und kann leicht destillirt werden. Es lässt sich in der Wärme zu Draht pressen und kann wie Messing in Formen gegossen werden. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Magnesia, MgO; das Magnesiumlicht wird statt des Sonnenlichtes in der Photographie benutzt, indem dasselbe sehr reich an chemisch wirksamen Lichtstrahlen ist. Durch Anwendung derselben ist es gelungen, Photographien vom Innern der Pyramiden, von Höhlen, Bergwerken u. s. w. zu erhalten.

Das Magnesium bleibt an trockner Luft unverändert; kaltes Wasser wirkt nur langsam darauf ein; mit warmem Wasser entwickelt es Wasserstoff; von Salzsäure und Schwefelsäure wird es rasch gelöst.

Magnesiumoxid oder Magnesia, MgO, ist weisses amorphes, unschmelzbares Pulver, welches man durch Erhitzen des Carbonats dargestellt, und welches unter dem Namen gebrannte Magnesia als Arzneimittel benutzt wird; dieselbe ist sehr schwer löslich in Wasser; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Setzt man zu der Lösung eines Magnesiumsalzes Kalilauge, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Magnesiumhydroxid, $Mg(OH)_2$, welches beim Erhitzen Wasser abgiebt und sich in Magnesia verwandelt.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, erhält man durch Auflösen des Oxides oder Carbonates in Salzsäure; verdampft man die Lösung an der Luft, so tritt Zerzetzung ein, Salzsäure entweicht und Magnesia bleibt zurück; setzt man aber Salmiak zu der Lösung, so erhält man ein Doppelsalz, welches ohne Zersetzung zu erleiden eingetrocknet werden kann; erhitzt man den trocknen Rückstand zum Glühen, so entweichen Salmiakdämpfe und das Magnesiumchlorid bleibt als geschmolzene Masse zurück; dieselbe ist nach dem Erkalten weiss, krystallinisch, zieht aus der Luft Feuchtigkeit mit grosser Begierde an und zerfliesst.

Magnesiumsulfat krystallisirt in wasserhaltigen rhombischen Krystallen, $MgSO_4 + 7 H_2O$, welche unter dem Namen Bittersalz bekannt sind. Das Bittersalz kommt in verschiedenen Mineralwässern, d. s. Bitterwässern, vor und wird im Grossen durch Auflösen von Dolomit oder Magnesit in verdünnter Schwefelsäure dargestellt; es bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, in welchen die letzteren 1 Molecül des Krystallwassers ersetzen; so ist die Formel des Kaliumsalzes $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6 H_2O$.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, findet sich als Magnesit, welcher mit dem Kalkspath isomorph ist. Die als Arzneimittel angewandte kohlensaure Magnesia ist ein Gemisch von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxid; man erhält dieselbe unter Entweichung von Kohlendioxid als weissen Niederschlag durch Vermischen warmer Lösungen von Bittersalz und Soda.

Die Magnesiumsalze haben in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit denen der Erdalkalimetalle, unterscheiden sich aber von denselben durch das leicht lösliche Sulfat und dadurch, dass das Carbonat sich in einer Lösung von Salmiak auflöst. Setzt man zu einem Magnesiumsalze Salmiak, Natriumphosphat und Ammoniak, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von $MgNH_4PO_4 + 6 H_2O$. Diese Verbindung ist eine der schwer löslichsten Salze des Magnesiums, sie tritt zuweilen im thierischen Körper auf und giebt Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen.

# Zink.

Atomgewicht 65,2 = Zn.

Dieses wichtige Metall findet sich als Sulfid (Zinkblende), als Carbonat (Galmei) und Oxid (Rothzinkerz) und lässt sich aus seinen Erzen leicht abscheiden; dieselben werden durch Rösten an der Luft in Zinkoxid verwandelt, welches durch Erhitzen mit Kohle zu Metall reducirt wird, wodurch es sich vom Magnesium unterscheidet, mit dem es sonst grosse Aehnlichkeit hat. Die Reduction des gerösteten Erzes wird in Retorten vorgenommen, Kohlenoxid entweicht, das reducirte Metall verflüchtigt sich und wird in Vorlagen aufgesammelt. Ein Theil des Metalls scheidet sich dabei mit Zinkoxid gemischt als feines Pulver ab. Dieser Zinkstaub wird als graue Anstrichfarbe benutzt; der Chemiker gebraucht ihn als kräftiges Reductionsmittel.

Das Zink hat eine bläulich weisse Farbe, einen krystallinischen Bruch, ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde; aber gegen 130° erhitzt wird es geschmeidig und lässt sich hämmern und walzen, über 200° wird es wieder spröde und lässt sich in einem Mörser zu Pulver zerstossen. Das specifische Gewicht des Zinks ist ungefähr 7; es schmilzt bei 423° und verflüchtigt sich bei starker Rothglühhitze; der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit hell leuchtender grünlicher Flamme zu Zinkoxid. Von feuchter wie trockner Luft wird Zink wenig angegriffen und nur oberflächlich oxidirt und findet daher in Form von Blech vielfache Anwendung; man benutzt es ferner, um Eisenblech mit einer schützenden Decke zu versehen; solch verzinktes Eisen wird galvanisirt genannt. Zink löst sich in verdünnten Säuren leicht unter Wasserstoffentwickelung auf; es bildet einen Bestandtheil mehrerer wichtigen Legirungen, wie Messing und Neusilber.

Zinkoxid, $ZnO$, ist das einzige Oxid dieses Metalles. Man erhält es durch Verbrennen des Metalls an der Luft als ein weisses amorphes Pulver, welches beim Erhitzen gelblich wird, beim Erkalten aber wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Aus der Lösung eines Zinksalzes fällen die ätzenden Alkalien Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$ als weisses Pulver, welches beim Erhitzen in Wasser und Zinkoxid zerfällt. Das Zinkoxid wird unter dem Namen Zinkweiss als Anstrichfarbe verwendet.

Das Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, ist isomorph mit Bittersalz und unter dem Namen Zinkvitriol bekannt; es bildet eine Reihe von Doppelsalzen mit den Sulfaten der Alkalimetalle, ähnlich wie Magnesiumsulfat.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, kommt als eines der wichtigsten Zinkerze unter dem Namen Galmei vor; fällt man eine Lösung eines Zinksalzes mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so entweicht Kohlendioxid und man erhält einen weissen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Zinkcarbonat und Zinkhydroxid ist.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, bildet sich beim Verbrennen von Zink in Chlorgas als weisse Masse, welche bei Rothglühhitze flüchtig ist, sich in Wasser sehr leicht löst und an der Luft zerfliesst; dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Verdampfen der Lösung.

Zinksulfid findet sich krystallisirt als Mineral, welches Zinkblende genannt wird; dasselbe hat gewöhnlich eine dunkle Farbe, welche von Beimengungen wie Eisenoxid u. s. w. herrührt; das reine Zinksulfid ist weiss; man erhält dasselbe, wenn man zu der Lösung eines Zinksalzes Schwefelammonium setzt, als weissen Niederschlag, welcher unlöslich in Essigsäure ist, sich aber in Mineralsäuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff leicht löst. Diese Eigenschaften benutzt man, um die Gegenwart von Zinksalzen nachzuweisen; dieselben zeichnen sich ferner dadurch aus, dass das daraus mit einem Alkali gefällte Hydroxid sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Erhitzt man eine Zinkverbindung, mit Kobaltlösung befeuchtet, auf Holzkohle vor dem Löthrohr, so färbt sie sich schön grün.

## Cadmium.

Atomgewicht 112 = Cd.

Das Cadmium ist ein steter Begleiter des Zinks und in geringer Menge in den meisten Zinkerzen enthalten. Bei der Gewinnung von Zink destillirt es zuerst, da es flüchtiger ist. Es ist ein weisses zähes Metall, welches das specifische Gewicht 8,6 hat und bei 315° schmilzt; an der Luft erhitzt verbrennt es

mit glänzender Flamme zu braunem Oxid, CdO. Die Cadmiumsalze haben grosse Aehnlichkeit mit denen des Zinks, unterscheiden sich aber davon leicht durch das schön gelbe Cadmiumsulfid, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ihrer Lösung entsteht, und welches von verdünnter Salzsäure nicht zersetzt wird. Cadmiumamalgam findet zum Plombiren von hohlen Zähnen Anwendung; dasselbe ist frisch bereitet weich und knetbar, erhärtet aber nach einiger Zeit; Cadmiumjodid wird manchmal in der Photographie gebraucht; das gelbe Sulfid dient als Malerfarbe.

### Indium. In 113,8.

Dieses Metall findet sich in sehr kleiner Menge in Zinkblende vom Erzgebirge und Harze. Seine Verbindungen färben die Löthrohrflamme blau und das Spectrum derselben zeigt eine schön dunkelblaue Linie. Es ist ein weisses geschmeidiges, dem Cadmium ähnliches Metall; von den anderen Metallen dieser Gruppe unterscheidet es sich dadurch, dass es dreiwerthig ist.

---

## Metalle der Eisengruppe.

| | |
|---|---|
| Mangan. | Nickel. |
| Eisen. | Chrom. |
| Kobalt. | Uran. |

### Mangan.

Atomgewicht 55 = Mn.

Das Mangan kommt fast nur als Oxid vor. Erhitzt man ein Oxid desselben mit Kohle auf eine sehr hohe Temperatur, so erhält man das Metall, welches im reinen Zustande röthlichweiss, spröde und so hart ist, dass es Glas ritzt. Es oxidirt sich an der Luft rasch und zerfällt zu Pulver; Wasser wird von demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, weshalb man es wie die Alkalimetalle unter Steinöl aufbewahren muss. Das Mangan ist schwach magnetisch und verbindet sich wie das Eisen mit Kohlenstoff und Silicium; für sich findet es keine

Verwendung; aber eine Legirung von Mangan und Eisen wird im Grossen gewonnen und bei der Darstellung von Stahl benutzt. Mit Sauerstoff geht Mangan verschiedene Verbindungen ein.

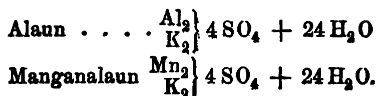
Manganmonoxid oder Manganoxidul, $MnO$, ist ein grünes Pulver, welches man durch Glühen des Carbonats unter Ausschluss von Luft oder durch Erhitzen der höheren Oxide im Wasserstoffstrome erhält, und welches an der Luft namentlich beim Erhitzen rasch Sauerstoff aufnimmt und sich in ein höheres Oxid verwandelt. Es ist eine starke Base und bildet mit den Säuren eine Reihe von Salzen, welche eine blassrothe Farbe haben; Alkalien fällen aus deren Lösungen weisses Manganhydroxid, $Mn(OH)_2$, welches sich an der Luft rasch braun färbt, indem es Sauerstoff aufnimmt. Mangansulfat bildet schön rosenrothe Krystalle, $MnSO_4 + 5H_2O$; man stellt dasselbe gewöhnlich durch Erhitzen von Braunstein oder Mangandioxid mit Schwefelsäure dar, wobei Sauerstoff entweicht:



$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Das Manganchlorid, $MnCl_2$, erhält man durch Eindampfen des Rückstandes bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure als eine zerfliessliche Krystallmasse. Mangancarbonat, $MnCO_3$, findet sich als Mineral und führt den Namen Braunspath, welcher isomorph mit Kalkspath ist. Fällt man die Lösung eines Mangansalzes mit einem Carbonat der Alkalimetalle, so erhält man einen weissen Niederschlag, der neben Mangancarbonat, Manganhydroxid enthält; Schwefelammonium fällt aus Mangansalzlösung fleischfarbenes Mangansulfid, $MnS$.

Mangansesquioxid, $Mn_2O_3$, ist ein schwarzes Pulver, welches man durch Glühen irgend eines Manganoxides in Sauerstoff erhält; dasselbe kommt unter dem Namen Braunit als Mineral vor. Es ist eine schwache Base und bildet eine Reihe unbeständiger Salze, von welchen der Manganalaun das bekannteste ist; derselbe ist isomorph mit gewöhnlichem Alaun; 2 Atome Aluminium sind darin durch 2 Atome Mangan vertreten:



Alaun . . . . $\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + 24H_2O$

Manganalaun $\left.\begin{matrix}Mn_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + 24H_2O.$

Wird ein Manganoxid statt in Sauerstoff an der Luft erhitzt, so bildet sich das Oxid, $Mn_3O_4 = MnO + Mn_2O_3$; dasselbe bildet ein braunrothes Pulver, welches krystallisirt das Mineral Hausmannit bildet.

Mangandioxid, $MnO_2$, ist die wichtigste der natürlich vorkommenden Manganverbindungen und wird von den Mineralogen Pyrolusit oder ächter Braunstein genannt; man erhält diese Verbindung als schwarzen wasserhaltigen Niederschlag, wenn man zu der Lösung eines Mangansalzes eine alkalische Lösung von Hypochlorit setzt:



$$NaClO + 2NaHO + MnSO_4 = NaCl + Na_2SO_4 + MnO_2 + H_2O.$$

Beim Glühen zersetzt es sich unter Sauerstoffentwickelung und Bildung des braunen Oxids:



$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Der im Handel vorkommende Braunstein, welcher zur Bereitung von Chlor und in der Glasfabrikation verwendet wird, ist ein Gemenge der natürlich vorkommenden Manganoxide, welche alle, mit Salzsäure erhitzt, Chlor frei machen; je mehr Pyrolusit ein Braunstein enthält, desto besser ist er, indem er aus einer kleineren Menge von Salzsäure eine grössere Chlormenge entwickelt, wie nachstehende Gleichungen zeigen:



$$Mn_3O_4 + 8HCl = 4H_2O + 3MnCl_2 + Cl_2$$



$$MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + MnCl_2 + Cl_2.$$

Mangansäure und Uebermangansäure. Glüht man ein Manganoxid mit Aetzkali bei Luftzutritt, so erhält man eine blaugrüne Masse, welche mit wenig Wasser eine dunkelgrüne Lösung bildet, aus der sich beim Verdampfen Krystalle von Kaliummanganat, $K_2MnO_4$, ausscheiden, welche mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph sind. Die freie Mangansäure ist nicht bekannt; setzt man zu der Lösung von Kaliummanganat eine Säure, so wird die Flüssigkeit purpurroth und Mangandioxid scheidet sich ab; dasselbe findet statt, wenn man die grüne Lösung stark mit Wasser verdünnt; das Kaliummanganat wurde deshalb früher mineralisches Chamäleon genannt. Die rothe Lösung enthält Permangansäure oder ein Permanganat:



$$2K_2MnO_4 + 4HNO_3 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KNO_3 + 2H_2O.$$

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, krystallisirt in dunkelrothen, glänzenden Krystallen, welche isomorph mit Kaliumperchlorat sind. Wenn man Kaliumpermanganat mit stark abgekühlter Schwefelsäure mischt, erhält man eine dunkelgrüne schwere Flüssigkeit, welche aus Manganheptoxid, $Mn_2O_7$, besteht. Dieselbe zersetzt sich rasch beim Erwärmen unter Freiwerden von Sauerstoff; dieser Sauerstoff ist reich an Ozon, und man kann ozonhaltige Luft sich schnell verschaffen, wenn man Schwefelsäure und Kaliumpermanganat in einer Flasche mischt.

Die Manganate und Permanganate geben einen Theil ihres Sauerstoffs rasch an leicht oxidirbare Körper ab und werden zur Zerstörung organischer Zersetzungsstoffe und als Oxidationsmittel im Laboratorium viel verwendet.

Die Gegenwart einer Manganverbindung lässt sich, wenn dieselbe auch nur in spurweiser Menge vorhanden ist, leicht nachweisen, indem man die zu untersuchende Verbindung mit Aetzkali und Salpeter schmilzt; bei der kleinsten Menge von Mangan nimmt die geschmolzene Masse eine grüne Farbe an.

## Eisen.

Atomgewicht 56 = Fe.

Von allen Metallen ist das Eisen das wichtigste; es findet sich auf der Erdoberfläche nur selten im gediegenen Zustande und tritt hier hauptsächlich in den Meteorsteinen auf, welche von Zeit zu Zeit aus dem Weltraum auf unsere Erde niederfallen. Die Ausbringung des Eisens aus seinen Erzen ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden und erfordert Kenntnisse und Fertigkeiten, welche die früheren Menschenracen nicht besassen; dem Zeitalter der eisernen Werkzeuge gingen die der Stein- und Bronzegeräthschaften voraus. Das Eisen wird in drei verschiedenen Formen technisch verwendet; dieselben unterscheiden sich durch ihre Eigenschaften sowohl als durch ihre chemische Zusammensetzung. Das Schmied- oder Stabeisen ist beinahe reines Eisen und enthält nur eine geringe Menge von Kohlenstoff; das Gusseisen ist eine Verbindung von Eisen mit wechselnden Mengen von Kohlenstoff und Silicium; der Stahl enthält weniger Kohlenstoff, als das Gusseisen. Reines Eisen in Pulverform erhält man, wenn man das Oxid in einem

Strome von Wasserstoff erhitzt; dasselbe lässt sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff aufbewahren; an der Luft geräth es schnell ins Glühen und verbrennt zu Oxid. In zusammenhängenden Massen erhält man es, wenn man Wasserstoff über erhitztes Stickstoffeisen, $Fe_2N$, leitet, wobei Ammoniak entweicht, oder wenn man reinstes Schmiedeisen wie feinen Clavierdraht mit Eisenoxid in einem verschlossenen Tiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzt; das Oxid nimmt die im Metall enthaltenen Verunreinigungen auf, und man erhält ein geschmolzenes Korn von reinem Eisen. Dasselbe hat das specifische Gewicht 7,8 und eine helle, fast silberweisse Farbe, es ist weich und dabei sehr zähe, so dass ein Draht von 2 Millimeter Dicke erst bei einer Belastung von 250 Kilos reisst. Das reine Metall krystallisirt in Würfeln; hämmert man gutes Schmiedeisen gleichförmig nach allen Richtungen aus, so zeigt es einen körnig krystallinischen Bruch; zu Stäben ausgerollt, wird es faserig und erscheint dann auf der Bruchfläche zackig; je vollkommener das faserige Gefüge des Schmiedeisens ist, je zäher ist dasselbe und daher um so werthvoller für technische Zwecke. Durch lange anhaltende Erschütterungen verwandelt sich das zähe faserige Eisen in sprödes krystallinisches; das plötzliche Brechen der Achsen von Eisenbahnwagen, durch welches schon häufig Unglücksfälle herbeigeführt wurden, beruht auf dieser Umänderung. Reines Eisen und Schmiedeisen schmelzen erst bei einer Temperatur, welche über 1500° liegt, werden aber vor dem Schmelzen weich und lassen sich leicht mit dem Hammer bearbeiten und schweissen, d. h. zwei Eisenstücke, welche eine oxidfreie Oberfläche haben, lassen sich zu einem Stücke zusammenhämmern. Das Eisen wird stark vom Magnete angezogen; in der Glühhitze verliert es diese Eigenschaft, nimmt sie aber beim Erkalten wieder an. In Berührung mit einem Magnet wird das Eisen selbst magnetisch; das reine Metall verliert diese Eigenschaft, sobald man den Magnet entfernt; kohlehaltiges Eisen aber bleibt magnetisch und kann durch Bestreichen in einen kräftigen Magnet verwandelt werden. Unter den Verbindungen des Eisens zeichnen sich der Magneteisenstein und der Magnetkies durch starken Magnetismus aus. In zusammenhängender Masse oxidirt es sich nicht in vollkommen trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur und behält seinen Metallglanz; ebenso bleibt es in reinem Wasser unverändert; enthält aber das Wasser Kohlensäure und tritt Luft hinzu, so findet rasche Oxidation statt, und es bedeckt sich an feuchter Luft

rasch mit einer Schicht von Rost oder Eisenhydroxid. Wird Eisen bei Luftzutritt erhitzt, so bedeckt es sich mit einer Schicht von schwarzem Oxid (Hammerschlag); dieselbe Verbindung entsteht, wenn Eisen in Sauerstoff verbrannt wird, und wenn über dasselbe in der Glühhitze Wasserdampf geleitet wird; das Wasser wird dabei zersetzt unter Freiwerden von Wasserstoff.

Das Eisen ist vierwerthig und bildet zwei basische Oxide. In dem Ferroxid, $Fe_2O_2$, sind zwei Atome Eisen mit je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; demselben entsprechen eine Reihe von Salzen, welche weiss oder grün gefärbt sind; im Eisensesquioxid oder Ferridoxid, $Fe_2O_3$, und den demselben entsprechenden Salzen, welche eine braune oder gelbe Farbe haben, sind 2 Atome Eisen durch je eine Verbindungseinheit zusammengehalten, wodurch eine sechswerthige Gruppe entsteht; man benennt die Verbindungen des Eisens, welche sich vom Ferroxid ableiten, Ferroverbindungen, und diejenigen, in welchen 2 Eisenatome mit sechs Verbindungseinheiten enthalten sind, Ferridverbindungen.

## 1. Ferroverbindungen.

Der Einfachheit halber schreibt man diese Verbindungen gewöhnlich mit der halben Moleculargrösse; ebenso bei den anderen Metallen dieser Gruppe, die auch vierwerthig sind.

Das Oxid, FeO, welches auch Eisenoxidul genannt wird, ist im reinen Zustande wenig bekannt, da es mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt und sich höher oxidirt. Bringt man ein Alkali zu der Lösung eines Ferrosalzes, so erhält man einen weissen Niederschlag von Ferrohydroxid, $Fe(OH)_2$; man kann dasselbe nur rein erhalten, wenn Sauerstoff vollständig abgeschlossen ist; an der Luft färbt es sich rasch erst grün, dann schwarz und geht zuletzt in braunes Ferridhydroxid über. Das Ferroxid färbt Glas grün und ist Ursache der grünen Färbung der gewöhnlichen Weinflaschen.

Ferrosulfat tritt in hellgrünen monoklinischen Krystallen auf, welche Wasser enthalten, $FeSO_4 + 7H_2O$; es ist das wichtigste der Eisensalze und wird unter dem Namen Eisenvitriol zur Bereitung von Tinte und in der Färberei zur Erzeugung schwarzer und violetter Farben in bedeutender Menge verbraucht. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Eisenabfällen in verdünnter Schwefelsäure:



$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2,$$

oder durch langsame Oxidation von geröstetem Eisenkies ($FeS_2$) an der Luft; der Eisenkies verliert beim Rösten die Hälfte des Schwefels, das Ferrosulfid ($FeS$) nimmt in Gegenwart von Wasser Sauerstoff auf und verwandelt sich in Eisenvitriol, welchen man durch Auslaugen der Masse mit Wasser und Abdampfen der Lösung in Krystallen erhält. Beim Erhitzen verliert der Eisenvitriol 6 Atome Wasser und verwandelt sich in ein weissliches Pulver, $FeSO_4 + H_2O$. Wie alle Ferrosalze nimmt diese Verbindung, namentlich in Lösung, an der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Ferridverbindung.

Ferrochlorid oder Eisenchlorür, $FeCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoff über erhitzte Eisenfeilspäne als eine weisse flüchtige Masse; wird dieselbe in einem Strome von Ammoniakgas schwach geglüht, so entweicht Salmiak, Wasserstoff und Stickstoff, und eine spröde metallglänzende Masse von Stickstoffeisen, $Fe_2N$, bleibt zurück. Löst man Eisen in Salzsäure auf und verdampft die Lösung, so erhält man grüne Krystalle von wasserhaltigem Ferrochlorid, $FeCl_2 + 4 H_2O$.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$, bildet unter dem Namen Spatheisenstein das bekannte wichtige Eisenerz, welches isomorph mit Kalkspath ist und gewöhnlich aus einem Gemisch der isomorphen Carbonate von Eisen, Magnesium, Mangan und Calcium besteht. Mit Thon gemengt tritt es in grossen Massen in der Steinkohlenformation, namentlich in England auf und wird da unter dem Namen Thoneisenstein in bedeutender Menge zur Gewinnung von Eisen benutzt. Das Ferrocarbonat ist in kohlensäurehaltigem Wasser löslich und findet sich in dieser Form in einigen Mineralquellen, den sogenannten Stahlwassern.

Ferrosulfid oder Einfach-Schwefeleisen, $FeS$, erhält man durch Erhitzen von Eisen mit Schwefel als einen schwarzen porösen Körper, welcher bei höherer Temperatur schmilzt und beim Erkalten zu einer krystallinischen metallglänzenden Masse erstarrt. Diese Verbindung findet im Laboratorium häufige Anwendung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Der als Mineral so häufig auftretende Eisenkies hat die Formel $FeS_2$; er findet sich in Krystallen des regulären Systems und hat eine messinggelbe Farbe. Man verbraucht denselben in grosser Menge zur Fabrikation von Schwefelsäure.

## 2. Ferridverbindungen.

Das **Ferridoxid** oder **Eisensesquioxid**, $Fe_2O_3$, findet sich als Mineral, welches **Rotheisenstein** genannt wird und eines der wichtigsten Eisenerze ist. Dasselbe findet sich häufig in metallglänzenden dunkelgrauen Krystallen, dem **Eisenglanz**. Zu Pulver zerrieben hat das Oxid eine rothe Farbe; das durch Glühen von Eisenvitriol künstlich dargestellte wird als rothe Anstrichfarbe und zum Poliren von Metallen und Glas benutzt. Setzt man der Lösung eines Ferridsalzes eine Lösung von Ammoniak oder Aetzkali zu, so entsteht ein voluminöser brauner Niederschlag von Ferridhydroxid oder Eisenoxidhydrat, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6$. Der **Brauneisenstein**, ein sehr werthvolles Eisenerz, hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Fe_4\\ H_6\end{matrix}\right\}O_9$; eine ähnliche Verbindung ist der Eisenrost; alle diese Hydroxide geben beim Erhitzen Wasser ab und verwandeln sich in Ferridoxid.

**Ferridchlorid** oder Eisenchlorid, $Fe_2Cl_6$, bildet im wasserfreien Zustande glänzend braun-rothe Krystallblättchen; man erhält dasselbe durch Erhitzen von Eisen in trocknem Chlorgas; es ist an der Luft zerfliesslich und bildet eine braune Lösung. In Lösung erhält man diese Verbindung am besten durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Ferrochlorid. Ferroverbindungen werden durch oxidirende Körper leicht in Ferridverbindungen übergeführt; durch desoxidirende Substanzen werden die letzteren wieder zu Ferroverbindungen reducirt. Leitet man z. B. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Ferridchlorid, so wird dieselbe farblos und durch abgeschiedenen Schwefel milchig getrübt:

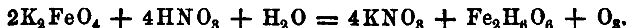


$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S.$$

Die Ferrosalze haben im wasserhaltigen Zustande eine grüne Farbe und geben eine grünliche oder farblose Lösung; wasserfrei sind sie weiss. Ihre Lösungen geben mit den Alkalien einen weissen, an der Luft rasch braun werdenden Niederschlag; Blutlaugensalz erzeugt darin eine weisse oder hellblaue Fällung, der Niederschlag färbt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff dunkelblau. Die braunen oder gelben Ferridsalze werden durch Blutlaugensalz gleich dunkelblau gefällt (Berlinerblau), und die Alkalien fällen aus ihren Lösungen rothbraunes Ferridhydroxid.

Das schwarze oder magnetische Eisenoxid, $F_3O_4$, kommt in der Natur in regelmässigen Octaëdern vor und wird in der Mineralogie Magneteisenstein genannt. In Schweden und Norwegen tritt es in mächtigen Massen auf und bildet die Hauptquelle des vorzüglichen schwedischen Eisens. Setzt man ein Alkali zu einem Gemische eines Ferro- und Ferridsalzes, so erhält man dieselbe Verbindung als einen schwarzen Niederschlag, der Wasser enthält. Das entsprechende Sulfid $Fe_3S_4$ ist ebenfalls magnetisch und führt als Mineral den Namen Magnetkies.

Eisensäure. Das Kaliumsalz dieser Verbindung, das Kaliumferrat, $K_2FeO_4$, erhält man durch Erhitzen von Salpeter mit Eisenoxid als eine dunkelrothe Masse, welche sich in Wasser mit rother Farbe löst; die Säure selbst lässt sich nicht isoliren; setzt man zu einer Kaliumferratlösung eine Säure, so scheidet sich Ferridhydroxid ab und Sauerstoff entweicht:



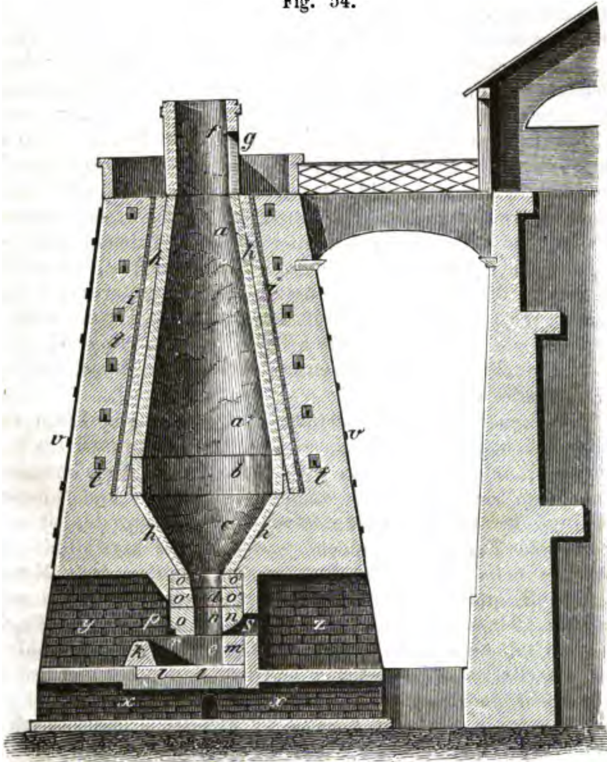
$$2K_2FeO_4 + 4HNO_3 + H_2O = 4KNO_3 + Fe_2H_6O_6 + O_3.$$

## Metallurgie des Eisens.

Die älteste Methode, das Eisen aus seinen Erzen auszubringen, bestand darin, dass man dieselben mit Holz- oder Steinkohle gemischt in einem Windofen erhitzte und die sich dabei bildende schwammige Masse von Schmiedeisen aushämmerte. Dieses Verfahren lässt sich mit Vortheil nur in kleinem Maassstabe und mit reichen Eisenerzen ausführen und ist längst ersetzt durch eine weniger einfache Methode, welche aber den Vortheil hat, dass sie sich bei allen Sorten von Erz anwenden lässt. Man stellt zunächst Gusseisen dar und entzieht demselben dann Silicium und Kohlenstoff, um es in Schmiedeisen zu verwandeln. Die Erze werden zuerst geröstet, um sie aufzulockern und mürbe zu machen; Spatheisenstein und Brauneisenstein verwandeln sich dabei in Eisensesquioxid; sodann werden sie mit Holzkohle, Steinkohle oder Coaks und dem sogenannten Zuschlage gemischt in den Hohofen gebracht. Der Zuschlag richtet sich nach Art der Erze; enthalten dieselben viel Silicate, wie Thon, so setzt man Kalkstein zu; sind sie silicatarm, so mischt man Sand oder Thon bei. Der Hohofen (Fig. 54 a. f. S.) hat einen Hohlraum (Schacht) von der Form eines doppelten Kegels und ist aus feuerfesten Ziegelsteinen und Sandstein aufgebaut; seine Höhe beträgt gewöhnlich ungefähr 10 bis 15 Me-

ter, und der Durchmesser an der weitesten Stelle 4 bis 6 Meter. Der Ofen ist am Boden geschlossen, und die zur Verbrennung erforderliche Luft wird mittelst eines Gebläses (*d*) eingetrieben Die Mischung von Erz, Kohle und Zuschlag wird durch die

Fig. 54.




obere Oeffnung (die Gicht) eingeworfen und, sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung eingeführt; das geschmolzene Eisen wird unten abgelassen, so dass ein Hohofen mehrere Jahre in ununterbrochenem Betriebe bleibt. Der unterste Theil des Ofens wird H e r d genannt. Hier sammeln sich das geschmolzene Metall und die Schlacke an; das erstere wird

von Zeit zu Zeit durch eine besondere Oeffnung abgelassen und in Sandformen gegossen; die obenauf schwimmende leichtere Schlacke läuft, sobald sich genug angesammelt, fortwährend durch die obere Oeffnung des Herdes aus.

Die erste chemische Veränderung, welche das geröstete Erz oder unreine Eisenoxid bei dem Durchgang durch den Hohofen erleidet, ist die, dass es zu einer schwammigen Masse von metallischem Eisen reducirt wird durch das Kohlenoxid, welches in den unteren brennenden Kohlenschichten erzeugt wird; die Temperatur in diesem Theile des Ofens ist nicht hoch genug, um das Eisen zu schmelzen; dasselbe sinkt mit dem Zuschlag in die heisseren Theile des Ofens herab, wo eine zweite chemische Veränderung vor sich geht. Das Eisen verwandelt sich durch Aufnahme von Kohlenstoff in Gusseisen, welches viel leichter schmilzt, als das reine Eisen, und zugleich entsteht aus dem Zuschlag ein schmelzbares Calcium-Aluminiumsilicat, die Schlacke, welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxidirenden Wirkung der Gebläseluft schützt; beide fliessen sodann durch den am stärksten erhitzten Theil des Ofens; hierbei reducirt das geschmolzene Metall aus der Schlacke etwas Silicium und verbindet sich damit.

Gusseisen ist keine bestimmte Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff und Silicium, sondern dasselbe zeigt je nach den Verhältnissen, unter welchen es entstanden, viele Abänderungen, je nachdem sie mehr oder weniger Kohlenstoff und Silicium enthalten. Das Spiegeleisen ist sehr hart und spröde, hat eine silberweisse Farbe und einen grossblätterig krystallinischen Bruch; es enthält von allen Gusseisensorten die grösste Menge Kohlenstoff, und seine Zusammensetzung entspricht, wenn man von dem kleinen Siliciumgehalt absieht, nahe der Formel $Fe_4C$; das gewöhnliche weisse Roheisen enthält etwas weniger Kohlenstoff, dasselbe ist etwas weicher und hat einen körnigen Bruch; das graue Gusseisen enthält neben chemisch gebundenem Kohlenstoff solchen noch in Form von kleinen Graphitblättchen beigemengt, wodurch die graue Farbe erzeugt wird; es ist weicher als die beiden ersten Sorten und nicht spröde und wird zu Gusswaaren verwendet, während die Sorten des weissen Roheisens zur Darstellung von Schmiedeisen und Stahl dienen. Das meiste Gusseisen enthält geringe Mengen von Schwefel und Phosphor, welche als Verunreinigungen betrachtet werden müssen.

Um das Gusseisen in Schmied- oder Stabeisen zu verwan-

deln, entzieht man demselben den grössten Theil des Kohlenstoffs sowie des Siliciums, Schwefels und Phosphors, indem man das geschmolzene Metall in offenen Herden (Frischherden) oder in Flammöfen (Puddlingsprocess) einem Luftstrom aussetzt; die geschmolzene Masse bedeckt sich bald mit einer Schicht von Oxid und wird öfters umgewendet und mit eisernen Stangen durchgearbeitet; dabei wird sie immer dickflüssiger und lässt sich zuletzt zu einem zusammenhängenden Klumpen, die Luppe genannt, vereinigen. Während dieses Processes entweicht der Kohlenstoff als Kohlenoxid. Das Silicium verbrennt zu Kieselerde, welches sich mit dem Eisenoxid zu einer Schlacke vereinigt, und Schwefel und Phosphor werden ebenfalls oxidirt. Die Luppe wird mit Zangen aus dem Ofen genommen und unter dem Eisenhammer oder Walzwerk weiter zu Blech oder Stäben verarbeitet. Der Stahl steht hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen Schmiedeisen und Gusseisen; zu seiner Darstellung verwendet man gutes Stabeisen, um denselben frei von Silicium, Schwefel und Phosphor zu erhalten; dasselbe wird in kleineren Stücken in Kohlenpulver eingehüllt und damit längere Zeit zur Rothgluth erhitzt, wobei sich Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet. Man erhält so den sogenannten Cementstahl; derselbe enthält mehr Kohlenstoff auf der Aussenseite als im Inneren; um denselben gleichförmig zu machen, wird er entweder öfters umgeschweisst (Gerbstahl) oder geschmolzen (Gussstahl).

Neuerdings wird der Gussstahl vermittelst einer andern Methode direct aus Roheisen dargestellt, welche nach dem Erfinder das Bessemer'sche Verfahren genannt wird. Dasselbe besteht darin, dass durch das geschmolzene Roheisen in einem eigenthümlichen grossen birnförmigen Gefässe, welches aus feuerfestem Thon und Schmiedeisen verfertigt ist, ein starker Luftstrom geblasen wird, wobei Kohlenstoff und Silicium vollständig oxidirt werden und sich Schmiedeisen bildet, das man in Stahl verwandelt durch Zusatz von so viel Spiegeleisen, als nothwendig ist, um die richtige Menge von Kohlenstoff einzuführen. Auf diese Weise lassen sich 6000 Kilogramm Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln; der Bessemer-Stahl wird in der neuesten Zeit in bedeutender Menge dargestellt und zu Achsen für Eisenbahnwagen, für Schienen, Platten, für Dampfkessel und ähnliche Zwecke verwendet, für welche er grosse Vorzüge vor Schmiedeisen voraus hat, und es hat den Anschein, dass durch dieses Verfahren die alte Eisenindustrie einer voll-

ständigen Umwälzung entgegengeht. Stahl enthält 1 bis 2 Proc. Kohlenstoff; derselbe hat kein faseriges Gefüge wie Stabeisen, sondern ist feinkörnig; er ist leichter schmelzbar, lässt sich besser unter dem Hammer bearbeiten und rostet schwerer als Stabeisen. Kühlt man glühenden Stahl durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, so wird er sehr spröde und dabei so hart, dass er Glas ritzt; durch Erwärmen und langsames Erkalten wird er wieder weich und geschmeidig und zwar um so mehr, je stärker er erhitzt wird, und man kann durch passendes Verfahren denselben leicht von jeder beliebigen Härte oder Geschmeidigkeit darstellen. Diese Eigenschaften, verbunden mit seiner Schmelzbarkeit und Schweissbarkeit, erklären seine vielseitige Anwendung zu den verschiedensten Zwecken.

## Kobalt.

Atomgewicht 58,7 = Co.

Das Kobalt ist ein röthlichweisses, sehr zähes Metall, welches so schwer schmelzbar wie Eisen und wie dieses stark vom Magnete angezogen wird. Es kommt nicht gediegen in der Natur vor; mit Arsen verbunden bildet es den Speiskobalt und mit Arsen und Schwefel den Glanzkobalt. Das Metall hat das specifische Gewicht 8,5; in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich langsam unter Entwickelung von Wasserstoff. Die Kobaltverbindungen zeichnen sich durch brillante Färbung aus und werden daher als Farben verwendet; Glas wird davon prachtvoll blau gefärbt; solches Glas wurde früher im Grossen dargestellt und fein gemahlen unter dem Namen Smalte vielfach verwendet, ist indessen jetzt fast ganz durch Ultramarin verdrängt. Kobalt verbindet sich mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen; das Monoxid, $CoO$, ist eine starke Base und bildet eine Reihe von Salzen, welche im wasserhaltigen Zustande dunkelrosenroth, wasserfrei aber blau gefärbt sind. Aus ihren Lösungen fällt Aetzkali rosenrothes Kobalthydroxid, $Co(OH)_2$, welches unter Ausschluss von Luft erhitzt in Wasser und braunes Monoxid zerfällt.

**Kobaltchlorid, $CoCl_2$, erhält man durch Auflösen des Metalles oder Oxides in Salzsäure; die Lösung giebt beim Verdampfen rothe Krystalle von wasserhaltigem Salz, $CoCl_2 + 6H_2O$;**

beim starken Erhitzen entsteht die wasserfreie Verbindung in blauen Krystallen.

Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2$, und Kobaltsulfat, $CoSO_4$, sind ebenfalls leicht in Wasser löslich; das letztere krystallisirt mit 7 Molecülen Wasser und ist dem Bittersalz isomorph. Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Kobaltsulfid, CoS, welches von verdünnter Salzsäure nicht zersetzt wird. Wird das Monoxid an der Luft geglüht, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in $Co_3O_4$, eine dem magnetischen Eisenoxid analoge Verbindung.

Kobaltsesquioxid erhält man als schwarzen, wasserhaltigen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit einer Chlorkalklösung mischt; dasselbe ist nicht basisch; in Salzsäure löst es sich unter Chlorentwickelung zu Kobaltchlorid. Wird Kobaltoxid bei Luftzutritt mit Aetzkali erhitzt, so löst es sich darin mit dunkelblauer Farbe auf, indem sich die Kaliumverbindung einer Kobaltsäure bildet, deren Zusammensetzung noch zweifelhaft ist.

Kobaltverbindungen lassen sich leicht daran erkennen, dass sie in der kleinsten Menge mit Glas zusammengeschmolzen dasselbe tiefblau färben; dieselbe Färbung ertheilen sie einer Boraxperle, welche man durch Erhitzen von Boraxpulver auf Platindraht erhält.

## Nickel.

Atomgewicht 58,7 = Ni.

Das Nickel findet sich mit Arsen verbunden als Kupfernickel und mit Arsen und Schwefel im Nickelglanz und einigen anderen Mineralien und ist neben Kobalt ein steter Begleiter des Meteoreisens. Man erhält das Metall durch Reduction des Oxides mit Kohle und stellt es im Grossen dar zur Fabrikation von Neusilber, einer Legirung von Nickel, Zink und Kupfer. Das Nickel ist ein weisses, zähes, hämmerbares Metall; es hat das specifische Gewicht 8,8, schmilzt bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Eisen und ist stark magnetisch. Die Oxide entsprechen denen des Kobalts.

Nickelmonoxid, $NiO$, wird durch Erhitzen von Nickelnitrat oder Carbonat erhalten, oder wenn man Nickelhydroxid, $Ni(OH)_2$, ein apfelgrünes Pulver, welches durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung eines Nickelsalzes entsteht, unter Luftabschluss glüht.

Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$, bildet grüne, dem Kobaltsulfat isomorphe Krystalle und verbindet sich wie dieses und die Sulfate der Magnesiumgruppe mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu schön krystallisirten Doppelsalzen, welche 6 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Nickelsesquioxid, $Ni_2O_3$, und Nickelsulfid werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen erhalten, mit denen sie die grösste Aehnlichkeit haben, wie überhaupt die Verbindungen dieser zwei Metalle in ihrem chemischen Verhalten die grösste Uebereinstimmung zeigen. Die Nickelverbindungen unterscheiden sich von denen des Kobalts dadurch, dass sie die Boraxperle röthlich färben und dass die Nickelsalze im wasserfreien Zustande gelb und im wasserhaltigen grün gefärbt sind.

## Chrom.

Atomgewicht 56,5 = Cr.

Die Verbindungen dieses Metalles sind weder sehr allgemein verbreitet, noch kommen sie in grosser Menge vor; das wichtigste Erz ist der Chromeisenstein, $Cr_2FeO_4$, eine dem Magneteisenstein isomorphe Verbindung, welche sich in Amerika, Norwegen und den Shetlandinseln findet; seltener kommt das Rothbleierz, $PbCrO_4$, vor. Die Verbindungen des Chroms zeichnen sich alle durch schöne Färbung aus, und viele derselben finden deshalb als Farbmaterialien Anwendung (χρῶμα, Farbe). Das Metall erhält man durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium als krystallinisches Pulver; es ist eine der schwer schmelzbarsten Substanzen und schmilzt selbst nicht bei einer Temperatur, bei welcher Platin schmilzt und verdampft. Mit Sauerstoff verbindet es sich in mehreren Verhältnissen. Die zwei niedersten Oxide, das Monoxid, $CrO$, und das Sesquioxid, $Cr_2O_3$, sind Basen, welche den Oxiden des Eisens entsprechen, und wie dieselben sich mit einander zu einer dem

magnetischen Eisenoxid analogen Verbindung, $Cr_3O_4 = CrO, Cr_2O_3$, vereinigen; das Chromtrioxid, $CrO_3$, löst sich in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit auf.

## 1. Chromoverbindungen.

Diese den Ferroverbindungen sich anschliessenden Verbindungen sind wenig bekannt, da sie mit grosser Begierde Sauerstoff aufnehmen und sich in Chromidverbindungen verwandeln.

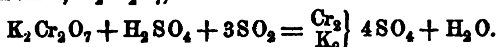
Chromochlorid, $CrCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromidchlorid; es ist ein weisses Salz, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; aus dieser Auflösung fällt Kalilauge braunes Chromhydroxid, $Cr(OH)_2$; das Oxid CrO selbst ist noch nicht dargestellt.

## 2. Chromidverbindungen.

Aus der Lösung eines Chromidsalzes fällt Ammoniak grünes Chromidhydroxid, $Cr_2(OH)_6$, welches beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in Chromidoxid, $Cr_2O_3$, übergeht, ein grünes Pulver, welches zum Grünfärben von Glas und in der Porcellanmalerei Anwendung findet. Dasselbe ist im Smaragd enthalten und ertheilt diesem Edelstein seine schön grüne Farbe. Von sehr schöner Farbe erhält man es, wenn man Kaliumdichromat mit Bortrioxid gemischt glüht und die Masse mit Wasser auszieht, wobei ein schön grünes Pulver, $Cr_4O_3(OH)_6$ zurückbleibt, welches unter dem Namen Guignetsgrün statt des giftigen Schweinfurtergrüns Verwendung findet.

Die Chromidsalze haben eine grüne Farbe, kommen aber auch in einer violetten Abänderung vor. Löst man Chromidhydroxid in Salzsäure, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, welche beim Verdampfen zu einer leicht in Wasser löslichen Masse von wasserhaltigem Chlorid, $Cr_2Cl_6$, eintrocknet. Leitet man Chlorgas über ein zum Glühen erhitztes Gemisch von Holzkohle und Chromsesquioxid, so erhält man ein Sublimat von Chromchlorid, welches prächtig glänzende violette Krystallblätter bildet, die sich in Wasser nur sehr langsam bei längerem Kochen lösen; aber leicht wenn die geringste Spur Chromochlorid gegenwärtig ist. Chromalaun, $\left.\begin{matrix}Cr_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + 24H_2O$, bildet dunkelviolette Krystalle; man erhält diese Verbindung, wenn

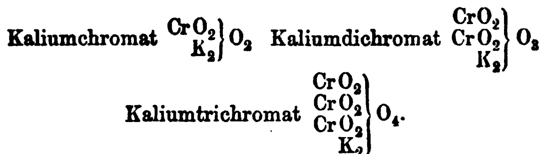
man in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, Schwefeldioxid leitet:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = \left.\begin{matrix}Cr_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + H_2O.$$

### 3. Chromsäure.

Schmilzt man eine Chromidverbindung mit Salpeter und Kaliumcarbonat, so wird dieselbe oxidirt, und die gelbe Schmelze enthält Kaliumchromat, $K_2CrO_4$; auf diese Weise wird der Chromeisenstein verarbeitet, um andere Chromverbindungen daraus darzustellen. Das gelbe Kaliumchromat ist isomorph mit Kaliumsulfat und Manganat; setzt man zu einer Lösung derselben so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um die Hälfte des Kaliums aufzunehmen, so erhält man eine gelbrothe Lösung, aus der sich beim Verdampfen grosse gelbrothe Krystalle von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, absetzen; diese Verbindung wird fabrikmässig dargestellt und kommt im Handel unter dem Namen rothes chromsaures Kali vor; man benutzt dasselbe zur Darstellung der verschiedenen Chromfarben und anderer Chrompräparate; setzt man zu einer Auflösung dieses Salzes Chromtrioxid, so erhält man beim Verdampfen Krystalle von Chlortrichromat, $K_2Cr_3O_{10}$. Die Constitution dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln deutlicher:



$$\text{Kaliumchromat} \left.\begin{matrix}CrO_2\\K_2\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{Kaliumdichromat} \left.\begin{matrix}CrO_2\\CrO_2\\K_2\end{matrix}\right\} O_3$$

$$\text{Kaliumtrichromat} \left.\begin{matrix}CrO_2\\CrO_2\\CrO_2\\K_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Kaliumchromat mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, so scheidet sich Chromtrioxid, $CrO_3$, in rubinrothen Nadeln aus; Chromtrioxid ist sehr löslich in Wasser und zerfliesst an der Luft; die Lösung hat eine stark saure Reaction und enthält Chromsäure, $H_2CrO_4$, welche nur in wässeriger Lösung bekannt ist. Beim Verdampfen entweicht das Wasser und Chromtrioxid bleibt zurück. Leicht oxidirbare Körper reduciren diese Verbindung ausserordentlich leicht zu Chromsesquioxid. Tropft man Weingeist auf einige Krystalle von Chromtrioxid, so tritt Entzündung ein, und es entsteht schön grünes Sesquioxid. Kocht man

eine Lösung von Chromtrioxid oder Kaliumdichromat mit Salzsäure, so entsteht unter Chlorentwickelung Chromchlorid:



$$2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

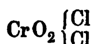
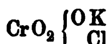
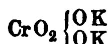
Wird Chromtrioxid mit Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Sauerstoff:



$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,O.$$

Setzt man zu der Lösung eines Chromates eine Lösung eines Bleisalzes, so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Bleichromat, $PbCrO_4$, welches unter dem Namen Chromgelb als Farbe bekannt ist. Silbersalze werden von den Chromaten dunkelroth gefällt, durch Bildung von unlöslichem Silberchromat, $Ag_2CrO_4$; Bariumsalze erzeugen damit eine blassgelbe Fällung, aus Bariumchromat, $BaCrO_4$, bestehend.

Chromoxychlorid, $CrO_2Cl_2$. Diese dem Sulfurylchlorid analoge Verbindung erhält man durch Destillation von Kaliumdichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure als eine dunkelblutrothe, rauchende Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,92 und die Dampfdichte 77,7 (H = 1) hat und bei 118° siedet. Von Wasser wird dieselbe in Chlorwasserstoff und Chromtrioxid zersetzt. Löst man Kaliumdichromat in warmer Salzsäure auf, so scheiden sich beim Erkalten grosse, blätterige, rothgelbe Krystalle von Kaliumchlorchromat, $KClCrO_3$, aus. Diese Verbindung steht in der Mitte zwischen Kaliumchromat und Chromoxichlorid:

$$CrO_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \qquad CrO_2\begin{cases}OK\\Cl\end{cases} \qquad CrO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$$

Chromoxichlorid Kaliumchlorchromat Kaliumchromat

Eine verdünnte Lösung von Chromtrioxid wird von Wasserstoffdioxid prachtvoll blau gefärbt; die Lösung enthält wahrscheinlich eine der Permangansäure analoge Verbindung, die Perchromsäure. Diese Lösung ist sehr unbeständig und zersetzt sich nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwickelung.

Die Chromverbindungen lassen sich sehr leicht daran erkennen, dass sie mit Salpeter und Pottasche geschmolzen eine gelbe Salzmasse geben, deren Lösung durch Bleisalze gelb und durch Silbersalze roth gefällt wird; die gelbe Farbe der Flüssigkeit wird durch reducirende Verbindungen in eine grüne verwandelt. Chromidoxid färbt die Boraxperle smaragdgrün.

## Uran.

**Atomgewicht 120 = U.**

Das Uran ist ein seltener Körper, welcher sich in der Natur besonders in zwei Mineralien findet, dem Uranpecherz, $U_3O_4$, und dem Uranit. Das Uranmetall ist stahlgrau, hat das specifische Gewicht 18,4, oxidirt sich nicht an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur, beim starken Erhitzen verbrennt es mit Glanz. Es bildet zwei Oxide, das Uranmonoxid, $UO$, und das Uransesquioxid, $U_2O_3$, welche beide basische Eigenschaften haben. Die dem Monoxid entsprechenden Salze haben eine grüne Farbe; die vom Sesquioxid abgeleiteten Uranidverbindungen sind gelb gefärbt; Kalilauge erzeugt in denselben einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $K_2U_4O_7$; Natronlauge und Ammoniak erzeugen ähnliche Fällungen. Das Sesquioxid verhält sich also auch wie das Anhydrid einer schwachen Säure. Das Uranmonoxid färbt Glasflüsse schön schwarz und wird in der Porcellanmalerei verwendet. Das Sesquioxid giebt dem Uranglase die bekannte schön grüngelbe Farbe; Uranverbindungen werden auch in der Photographie angewendet.

---

## Metalle der Zinngruppe.

| | |
|---|---|
| Zinn. | Thorium. |
| Titan. | Tantal. |
| Zirkon. | Niob. |

## Zinn.

**Atomgewicht 118 = Sn.**

Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, obgleich das Metall nicht im gediegenen Zustande vorkommt und seine Erze noch an wenigen Orten gefunden werden. Das Zinnerz oder der Zinnstein, $SnO_2$, kommt im Granitgebirge

vor, namentlich in Cornwallis in England, dessen Minen schon von den Phöniziern und Römern ausgebeutet wurden, ausserdem in Malacca, in Borneo und Mexiko. Zur Gewinnung des Metalles wird der Zinnstein zerstampft, mit Wasser gewaschen, um das leichtere Muttergestein, die Gangart, wegzuschwemmen, und in Flammöfen mit Anthracit oder Holzkohle und etwas Kalk ausgeschmolzen; das reducirte Metall und die Schlacke, welche aus Calciumsilicat besteht, sammeln sich auf dem Boden des Ofens an. Das so erhaltene Metall ist gewöhnlich nicht rein, sondern enthält noch andere Metalle und muss dann raffinirt werden, indem man es langsam zum Schmelzen erhitzt; das leicht flüssige reine Zinn fliesst ab und lässt eine schwerer schmelzbare Legirung zurück; das englische Zinn enthält meistens Spuren von Arsen, Kupfer und anderen Metallen; das ostindische Bankazinn dagegen ist fast chemisch rein. Das Zinn hat eine weisse, dem Silber ähnliche Farbe; es ist weich, dehnbar und lässt sich leicht zu dünnen Blättchen aushämmern, ist aber nicht sehr zähe; ein Draht von 2 Millimeter Durchmesser bricht schon bei einer Belastung von 16 Kilogrammen. Sein specifisches Gewicht ist 7,3; es schmilzt bei 235° und verflüchtigt sich auch bei sehr hoher Temperatur nicht bemerklich. Eine Stange von reinem Zinn giebt beim Biegen ein eigenthümlich knirschendes Geräusch von sich; es rührt dies von seinem krystallinischen Gefüge her.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es, weder von trockener noch feuchter Luft, bemerklich oxidirt; im geschmolzenen Zustande überzieht es sich mit einer Haut von Oxid, stärker erhitzt verbrennt es zu einem weissen Pulver von Zinndioxid, $SnO_2$, oder Zinnasche. In Salzsäure löst es sich unter Entbindung von Wasserstoff zu Zinndichlorid; von Salpetersäure wird es heftig angegriffen und zu einem weissen Pulver von Zinnsäure oxidirt.

Zinnmonoxid, $SnO$, oder Zinnoxidul. Die Carbonate der Alkalimetalle fällen aus einer Lösung von Zinndichlorid ein weisses Pulver von Zinnhydroxid, $Sn(OH)_2$, wobei Kohlendioxid entweicht; erhitzt man dasselbe in einer Atmosphäre von Kohlendioxid, so entweicht Wasser und schwarzes Zinnmonoxid bleibt zurück, welches sich, der Luft ausgesetzt, leicht zu Zinndioxid oxidirt.

Zinndichlorid, $SnCl_2$, wird im Grossen durch Auflösen von Zinn in Salzsäure dargestellt; es bildet nadelförmige Kry-

stalle, welche wasserhaltig sind, $SnCl_2 + 2H_2O$, und wird unter dem Namen Zinnsalz als Beizmittel in der Färberei verwendet.

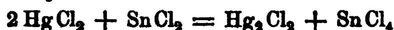
Zinndioxid, $SnO_2$, findet sich als Zinnstein und wird gebildet, wenn Zinn sich bei höherer Temperatur an der Luft oxidirt. Es verhält sich den Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Oxidirt man Zinn mit Salpetersäure, so erhält man ein weisses Pulver, welches die Formel $H_2SnO_3$ hat und in Säuren unlöslich ist; ein Hydroxid von derselben Zusammensetzung entsteht als weisser Niederschlag, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von Zinntetrachlorid fügt; dasselbe ist aber leicht löslich in Säuren, und diese Verbindung tritt also in zwei ganz verschiedenen Modificationen auf; beide verhalten sich wie Säuren und geben zwei Reihen von Salzen; man nennt die unlösliche Verbindung Metazinnsäure und die in Säuren lösliche Zinnsäure. Natriumstannat stellt man dar, indem man Zinnstein mit Natriumnitrat schmilzt, oder Zinn mit Aetznatron und Natriumnitrat erhitzt; dasselbe führt im Handel den Namen Präparirsalz und dient als Beize beim Kattundruck; durch Verdampfen der wässerigen Lösung kann es in grossen durchsichtigen Krystallen erhalten werden, welche die Formel $Na_2SnO_3 + 4H_2O$ haben.

Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, bildet sich, wenn Zinn in Chlorgas erhitzt wird; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 120° siedet, sich mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrate vereinigt und in mehr Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löst. Es findet ebenfalls in der Färberei Verwendung und wird zu diesem Zwecke durch Auflösen von Zinn in Königswasser dargestellt.

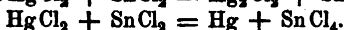
Zinn verbindet sich mit Schwefel und giebt zwei Sulfide, welche den Oxiden entsprechen; das Zinnmonosulfid, SnS, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnsalz; das Disulfid, $SnS_2$, ist ein gelber Niederschlag, der auf dieselbe Weise aus Zinntetrachlorid erhalten wird; auf trockenem Wege erhält man es durch Sublimation eines Gemisches von Zinnamalgam mit Schwefelblumen und Salmiak in goldgelben krystallinischen Schuppen, welche Mussivgold genannt werden und zum Bronziren dienen.

Zinnverbindungen können leicht an folgenden Reactionen erkannt werden. Im trockenen Zustande geben dieselben auf Holzkohle mit der Reductionsflamme erhitzt ein dehnbares Korn von metallischem Zinn, welches in Salzsäure löslich ist. Diese Lösung giebt mit wenig Sublimatlösung versetzt einen weissen

Niederschlag, welcher sich beim Erwärmnn unter Schwärzung in metallisches Quecksilber verwandelt:



$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$



$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

Goldchlorid, $AuCl_3$, erzeugt in einer Lösung von Zinndichlorid eine purpurrothe Fällung, den sogenannten Goldpurpur des Cassius, welcher in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben dient.

Da das Zinn dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs gut widersteht, so wird es zum Verzinnen von Kupfer und Eisenblech benutzt; es bildet ferner einen Bestandtheil mehrerer wichtiger Legirungen, wie Bronze, Glocken- und Kanonenmetall, Britanniametall u. s. w.

## Titan.

Atomgewicht 50 = Ti.

Titan ist ein selten vorkommendes Element, welches in seinen chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Zinn zeigt und ähnlich wie dieses als Titandioxid, $TiO_2$, oder Rutil im Granitgebirge vorkommt. Das Metall ist nur in Gestalt eines grauen Pulvers bekannt; es hat die Eigenthümlichkeit, sich bei hoher Temperatur direct mit Stickstoff zu verbinden. In Eisenhohöfen bildet sich manchmal eine kupferrothe, in Würfeln krystallisirende Verbindung, welche man lange Zeit für metallisches Titan hielt; die Formel derselben ist $TiCy_2 + 3\,Ti_3N_2$.

Zinn und Titan sind vierwerthige Elemente und bilden mit Silicium eine natürliche Gruppe, zu der wahrscheinlich auch Zirkonium und Thorium gehören.

Tantal und Niob sind zwei sehr seltene Elemente, deren Verbindungen noch wenig erforscht sind; sie unterscheiden sich von den andern in dieser Gruppe enthaltenen Metallen dadurch, dass sie fünfwerthig sind.

## Metalle der Wolframgruppe.

Molybdän. Wolfram.

### Molybdän.

Atomgewicht 96 = Mo.

**Molybdän** kommt hauptsächlich als Molybdänglanz, $MoS_2$, vor, ein Mineral, das grosse Aehnlichkeit mit Graphit hat; wird dasselbe an der Luft geröstet, so bildet sich Schwefeldioxid und Molybdäntrioxid, $MoO_3$, ein weisses Pulver, dessen Auflösung in Ammoniak, das Ammonium-Molybdat, im Laboratorium zur Entdeckung und Abscheidung der Phosphorsäure gebraucht wird, wie schon oben erwähnt wurde.

### Wolfram.

Atomgewicht 184 = W.

Dieses Metall ist nicht sehr selten und kommt hauptsächlich in den Mineralien Wolframerz, $FeWO_4$, und Scheelit, $CaWO_4$, vor; das metallische Wolfram ist bis jetzt nur in Form eines grauen Pulvers dargestellt worden, welches das specifische Gewicht 17,4 hat. Ein kleiner Zusatz von Wolfram zu Stahl erhöht dessen Härte und giebt ihm andere werthvolle Eigenschaften.

Wolfram bildet zwei Oxide, Wolframdioxid und Wolframtrioxid. Das letztere ist ein gelbes Pulver, das in Wasser und Säuren unlöslich ist; man erhält es, indem man das als Mineral vorkommende Calciumsalz durch Salpetersäure zersetzt. Das Natriumsalz führt im Handel den Namen wolframsaures Natron und wird gebraucht, leichte Gewebe und Kleidungsstoffe schwer verbrennlich zu machen. Man mischt es zu diesem Zwecke mit der Stärke, welche zum Steifen des Zeuges gebraucht wird; so behandelte Zeugstoffe brennen nicht mit Flamme, sondern verglimmen nur.

## Metalle der Antimongruppe.

**Antimon. Wismuth. Vanadin.**

### Antimon.

Atomgewicht 122 = Sb (*Stibium*)

Das Antimon wird im gediegenen Zustande in der Natur angetroffen; häufiger jedoch kommt es mit Schwefel verbunden im Antimonglanz oder Grauspiessglanz vor, $Sb_2S_3$; man gewinnt es aus diesem Erze, indem man dasselbe mit der Hälfte seines Gewichtes Eisen erhitzt:

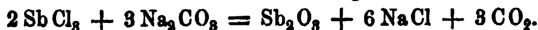


$$3\,Fe + Sb_2S_3 = 3\,FeS + Sb_2,$$

oder man röstet das Erz an der Luft und reducirt das so erhaltene Oxid durch Erhitzen mit Kohle. Antimon ist ein glänzendes bläulich weisses Metall, welches in Rhomboëdern krystallisirt und dem Arsen isomorph ist; es ist sehr spröde und lässt sich im Mörser leicht zu Pulver zerreiben, schmilzt bei 450°, verflüchtigt sich bei Weissglühhitze und lässt sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff destilliren. Bei gewöhnlicher Temperatur oxidirt es sich nicht an der Luft, aber im geschmolzenen Zustande nimmt es Sauerstoff auf und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit weisser Flamme und Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Antimontrioxid, $Sb_2O_3$. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure haben keine Einwirkung auf das Metall; Salpetersäure oxidirt es zu einem weissen Pulver von Antimonsäure und Königswasser löst es leicht auf. Von den Legirungen des Antimons ist das Letternmetall das wichtigste; dasselbe besteht aus 17 bis 20 Theilen Antimon und 77 bis 80 Theilen Blei.

Die Oxide des Antimons entsprechen denen des Arsens; ausserdem existirt noch ein drittes dazwischenliegendes, $Sb_2O_4$, welches als eine Verbindung der zwei anderen betrachtet wird: $Sb_2O_3 + Sb_2O_5 = Sb_4O_8$.

Antimontrioxid, $Sb_2O_3$, stellt man am besten dar, indem man das Trichlorid mit Sodalösung zersetzt:



$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich leicht

in einer Lösung von Weinstein auflöst, und diese Lösung giebt beim Eindampfen Krystalle von Brechweinstein (Kaliumstibiotartrat), auch in Salzsäure löst es sich leicht zu Trichlorid; verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so wird sie milchig getrübt durch Bildung von unlöslichem Antimonoxichlorid, SbOCl:



$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Das Antimontrioxid bildet nadelförmige rhombische Krystalle, welche isomorph mit der selteneren Form des Arsentrioxids sind; es kann aber auch in regelmässigen Octaëdern, der gewöhnlichen Form des Arsentrioxides, erhalten werden; beide Oxide sind daher isodimorph.

Antimonpentoxid, $Sb_2O_5$, ist ein hellgelbes Pulver, welches beim Glühen Sauerstoff verliert und sich in das Oxid $Sb_2O_4$ verwandelt. Dem Arsenpentoxid ähnlich bildet es eine Reihe von Salzen, aus welchen Salpetersäure die freie Säure $HSbO_3$ abscheidet. Wird Antimonpentachlorid mit Wasser zusammengebracht, so erhält man einen weissen Niederschlag von $H_4Sb_2O_7$, welcher Metantimonsäure genannt wird; die sauren Salze derselben verwandeln sich leicht in die der gewöhnlichen Antimonsäure; das saure Natriummetantimonat, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit aus und wird als Niederschlag erhalten, wenn man saures Kaliummetantimonat zu der Lösung eines Natriumsalzes setzt.

Schüttet man Antimonpulver in eine Flasche mit Chlorgas, so verbinden sich die zwei Elemente unter Feuererscheinung.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, erhält man als eine weiche butterähnliche Masse, wenn trockenes Chlorgas auf überschüssiges Antimon einwirkt, oder wenn man Antimontrisulfid in erwärmter Salzsäure löst, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, und die Lösung der Destillation unterwirft; zuerst verflüchtigt sich der Ueberschuss von Säure und später destillirt das Antimontrichlorid und verdichtet sich zu einer weissen krystallinischen Masse.

Das Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich bildet, wenn überschüssiges Chlor auf das Metall oder Trichlorid einwirkt. Beim Erhitzen zerfällt dieselbe wieder in Chlorgas und Antimontrichlorid.

Antimontrisulfid, $Sb_2S_3$, erhält man als orangefarbenes, amorphes Pulver, wenn Schwefelwasserstoff in eine saure Auflösung des Trioxides geleitet wird; im krystallisirten Zustande

kommt diese Verbindung als **Grauspiessglanz** in strahligen, schwarzgrauen, metallisch glänzenden Massen vor. Das Antimonsulfid löst sich leicht in Schwefelammonium und anderen löslichen Metallsulfiden auf.

**Antimonpentasulfid**, $Sb_2S_5$, ist ein schön orangerothes Pulver, welches unter dem Namen **Goldschwefel** als Arzneimittel gebraucht wird. Um dasselbe darzustellen, kocht man das Trisulfid mit Schwefel und Natronlauge; aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten grosse, gelbe Krystalle von Natriumsulfantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, ab, welche mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Bildung von Goldschwefel und Kochsalz zersetzt werden.



$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

**Antimonwasserstoff**, $SbH_3$, erhält man ähnlich wie den Arsenwasserstoff, wenn man eine Legirung von Zink und Antimon mit Salzsäure zersetzt, als farbloses Gas, welches mit bläulicher Flamme brennt und dabei einen weissen Rauch von Antimontrioxid verbreitet. Bei Rothglühhitze zerfällt es in Wasserstoff und Antimon, welches sich wie das Arsen als dunkeler Metallspiegel absetzt, wenn man das Gas durch eine glühende Glasröhre leitet. Bringt man eine Lösung von Antimon mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so entweicht das Antimon als Antimonwasserstoff und kann demnach auf dieselbe Weise wie Arsen nachgewiesen werden. Da diese beiden Körper starke Gifte sind und in ihren Reactionen in vielen Stücken die grösste Aehnlichkeit zeigen, so ist es für medicinisch-gerichtliche Fälle von der grössten Wichtigkeit, dieselben leicht nachweisen und unterscheiden zu können; für den geübten analytischen Chemiker hat eine solche Untersuchung keine Schwierigkeit und giebt, wenn mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt, sichere Resultate, auch wenn eines dieser Metalle oder beide nur spurweise in der Leiche oder den Speisen vorhanden sind.

## Wismuth.

**Atomgewicht 210 = Bi.**

Wismuth findet sich im gediegenen Zustande, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, $Bi_2S_3$, aus dem das Metall, ähnlich wie Antimon, leicht erhalten werden

kann. Es krystallisirt in grossen Rhomboëdern, deren Form dem des Würfels sehr nahe kommt, hat das specifische Gewicht 9,8 und eine glänzend röthlichweisse Farbe. Wismuth schmilzt bei 264° und verflüchtigt sich bei Weissgluth; in trockener Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxidirt; zum Glühen erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme zu Wismuthtrioxid, $Bi_2O_3$; im Chlorgas entzündet sich das gepulverte Metall unter Bildung von Wismuthchlorid, $BiCl_3$, von Salpetersäure wird es leicht gelöst. Das Metall dient hauptsächlich zur Darstellung leicht schmelzbarer Legirungen.

Wismuthtrioxid, $Bi_2O_3$, ist ein gelbes Pulver; das Hydroxid desselben, $H_3.BiO_3$, löst sich sowohl in Alkalien als Säuren auf und spielt die Rolle einer Base und zugleich einer schwachen Säure. Leitet man in eine Auflösung von Wismuthtrioxid in Kalilauge Chlorgas, so scheidet sich ein blutrother Niederschlag von Wismuthsäure aus, welcher getrocknet und gelinde erhitzt sich in braunes Wismuthpentoxid, $Bi_2O_5$, verwandelt.

Wismuthnitrat bildet durchsichtige Krystalle, $Bi\begin{cases}NO_3\\NO_3\\NO_3\end{cases}$ $+ 5H_2O$, welche durch Wasser zersetzt werden unter Freiwerden von Salpetersäure und Bildung basischer Salze, z. B. $Bi\begin{cases}NO_3\\HO\\HO\end{cases}$, welches ein unlösliches weisses krystallinisches Pulver bildet, das als Arzneimittel im Gebrauch ist. Dieselbe Zersetzung erleiden alle löslichen Wismuthsalze, das Chlorid zerfällt mit Wasser gemischt in freie Salzsäure und Wismuthoxichlorid, $BiOCl$.

Man benutzt diese Reaction zur Nachweisung von Wismuth, indem man die salzsaure oder salpetersaure Lösung in Wasser giesst, welches dadurch milchig wird; Antimon, welches dasselbe Verhalten zeigt, lässt sich leicht von Wismuth trennen, indem Wismuthsulfid in Schwefelammonium unlöslich ist. Wird eine Wismuthverbindung auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so wird Wismuth in Form eines spröden Metallkornes reducirt.

## Vanadin.

Atomgewicht $V = 51{,}3$.

Das Vanadin findet sich in wenigen seltenen Mineralien, wie Vanadinbleierz, und in geringer Menge in einigen Eisen-

erzen. Das Metall erhält man, wenn man eine seiner Chlorverbindungen im Wasserstoffstrome zur Weissgluth erhitzt, als graues Pulver, welches bei starker Vergrösserung silberweiss und krystallinisch erscheint. Es bildet fünf Oxide, welche den Oxiden des Stickstoffs entsprechen; die vier ersten sind Basen; das Vanadinpentoxid, $V_2O_5$, verbindet sich mit Basen und giebt eine Reihe meist gefärbter Salze, welche mit den entsprechenden Phosphaten isomorph sind. Weitere Analogie mit Phosphor zeigt das Vanadin darin, dass es ein flüchtiges Oxichlorid, $VOCl_3$, bildet; dasselbe ist eine gelbe Flüssigkeit, welche von Wasser in Salzsäure und Vanadinpentoxid zersetzt wird.

---

## Metalle der Bleigruppe.

Blei. Thallium.

### Blei.

Atomgewicht 207 = Pb.

Das wichtigste Erz dieses Metalles, welches nicht im gediegenen Zustande gefunden wird, ist der **Bleiglanz**, PbS, aus welchem das Blei auf einfache Weise gewonnen wird. Das Mineral wird in einem Flammofen geröstet; sind Silicate vorhanden, so wird Kalk zugesetzt, um eine leicht schmelzbare Schlacke zu erhalten. Schwefel und Blei werden oxidirt unter Bildung von Schwefeldioxid, Bleioxid und Bleisulfat. Nach einiger Zeit wird das Feuer verstärkt und die Oeffnungen des Ofens werden verschlossen um Luftzutritt auszuschliessen. Die Röstungsproducte wirken zersetzend auf das noch vorhandene Bleisulfid, und man erhält metallisches Blei zufolge der nachstehenden Reactionen:



$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$



$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2.$$

Fast aller Bleiglanz enthält eine kleine Menge Silber, welches in das Blei übergeht und daraus durch die sogenannte **Treibarbeit** abgeschieden wird (s. S. 233).

Blei ist ein bläulichweisses Metall, welches das specifische Gewicht 11,3 hat; es ist biegsam und so weich, dass es Eindrücke mit dem Fingernagel annimmt, und lässt sich leicht zu Platten auswalzen und in Draht ziehen, besitzt aber wenig Fe-

stigkeit; ein Draht von 2 Mm. Dicke reisst schon bei einer Belastung von 2 Kilogrammen. Der Schmelzpunkt des Bleies liegt bei 334°; bei hoher Temperatur ist es flüchtig; doch nicht in dem Grade, dass es destillirt werden kann.

In trockner Luft behält das Metall seinen Glanz; in feuchter Luft läuft es bald an und bedeckt sich mit einer dünnen Oxidschicht. In Gegenwart von schwachen Säuren geht diese Oxidation schneller vor sich. In reinem luftfreien Wasser bleibt es ebenfalls unverändert; hat aber die Luft Zutritt, so entsteht Bleihydroxid, welches in Wasser etwas löslich ist und dadurch einen weiteren Theil des Metalls der Oxidation zugänglich macht. Diese Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei ist von grosser Wichtigkeit, weil Bleiröhren häufig zu Wasserleitungen gebraucht werden, und alle löslichen Bleiverbindungen starke Gifte sind und, wenn auch in sehr geringer Menge, während längerer Zeit in den Körper gebracht, sehr schädliche Wirkungen äussern. Gewisse Salze, welche fast immer in Fluss- oder Quellwasser vorkommen, beeinflussen dessen Wirkung auf Blei auf verschiedene Weise; dasselbe wird leichter gelöst, wenn Nitrate und Chloride vorhanden sind; enthält das Wasser dagegen Sulfate oder Carbonate (hartes Wasser), so bildet sich in den Bleiröhren ein dünner Ueberzug von unlöslichem Bleicarbonat oder Sulfat, welcher das Metall vor weiterem Angriff schützt, und solches Wasser kann ohne Gefahr zum Trinken und Kochen benutzt werden. Es muss jedoch keine oder wenig freie Kohlensäure enthalten, weil Bleicarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist. Um Blei im Trinkwasser nachzuweisen, leitet man Schwefelwasserstoff durch eine grössere Menge desselben, welches man mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert hat. Ist Blei gegenwärtig, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, welche man am besten wahrnimmt, wenn man das Wasser in ein hohes Cylinderglas giesst und dasselbe auf weisses Papier stellt. Blei verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen; von diesen Oxiden sind die folgenden die wichtigsten.

Bleioxid, $PbO$, ist ein gelbes Pulver, welches sich bildet, wenn sich das Metall bei erhöhter Temperatur an der Luft oxidirt. Bei Rothglühhitze schmilzt dasselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer röthlich gelben, schuppig krystallinischen Masse, welche Bleiglätte genannt wird. In heisser Kalilauge löst sich das Bleioxid auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelbrothen, rhombischen Prismen. Mit Kieselerde bildet das Bleioxid leicht schmelzbare Silicate; es wird daher zur Dar-

stellung von Glas und Glasuren benutzt und greift Thontiegel, in welchen es geschmolzen wird, rasch an.

In der Lösung eines Bleisalzes erzeugt Ammoniak einen weissen Niederschlag von Bleihydroxid, $Pb(OH)_2$, welches in Wasser etwas löslich ist und demselben eine alkalische Reaction ertheilt. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Wasser und Bleioxid.

Wird das amorphe gelbe Bleioxid längere Zeit bei Luftzutritt bis nahe zu seinem Schmelzpunkte erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Pulver, die Mennige, $Pb_3O_4$, welche als Anstrichfarbe und zur Darstellung von Bleiglas angewendet wird. Dieselbe ist eine Verbindung von Bleioxid mit Bleidioxid, $2PbO + PbO_2$; mit verdünnter Salpetersäure behandelt, giebt dieselbe lösliches Bleinitrat und ein braunes Pulver von Bleidioxid, $PbO_2$, welches beim Erhitzen in Bleioxid und Sauerstoff zerfällt und mit Salzsäure erwärmt Chlor entwickelt.

Die Bleisalze, welche sich vom Monoxid ableiten, sind meistens farblos; die in Wasser löslichen haben einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und sind giftig. Die wichtigsten sind:

Das Bleinitrat, $Pb\begin{cases}NO_3\\NO_3\end{cases}$, welches durch Auflösen von Bleiglätte in Salpetersäure erhalten wird. Dasselbe krystallisirt in wasserfreien, regulären Octaëdern und löst sich in 8 Theilen kaltem Wasser. Beim Erhitzen zerfällt es in Bleioxid, Stickstofftetroxid und Sauerstoff. Das Bleiacetat oder der Bleizucker ist ebenfalls leicht in Wasser löslich und wird später unter Essigsäure beschrieben werden. Fast alle anderen Bleisalze sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Bleicarbonat, $PbCO_3$, findet sich als krystallisirtes Mineral, das den Namen Weissbleierz führt. Setzt man zu einer Lösung von Bleinitrat eine Lösung von Natriumcarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aus Bleicarbonat und Bleihydroxid besteht. Eine ähnliche Verbindung ist das Bleiweiss, welches man entweder durch Einleiten von Kohlendioxid in Bleiessig (basisches Bleiacetat) erhält, oder durch Einwirkung von einer Hydro-Natrium-Carbonatlösung auf Bleioxid, sowie auch nach einem alten eigenthümlichen Verfahren darstellt, welches unter dem Namen der holländischen Methode bekannt ist. Aufgerollte Bleiplatten werden in irdene Töpfe gesteckt, welche eine kleine Menge Essig enthalten und mehrere Hunderte so hergerichteter Ge-

fässe stellt man auf eine Unterlage von Strohdünger oder Lohe, bedeckt sie mit Brettern, auf welche man Dünger breitet, darauf wieder eine Reihe von Töpfen stellt und damit fortfährt, bis das Gebäude angefüllt ist. Nach einigen Wochen sind die Platten ganz oder zum grössten Theil in Bleiweiss verwandelt. Bei diesem Verfahren entsteht zuerst durch Einwirkung von Sauerstoff und Essigsäure auf das Blei ein basisches Bleiacetat, welches durch das bei der Verwesung auftretende Kohlendioxid in Bleiweiss verwandelt wird. Die dadurch freiwerdende Essigsäure wirkt wieder auf das noch vorhandene Blei ein und die Bildung des Bleiweisses geht voran, bis alles Metall angegriffen ist. Die Zusammensetzung des Bleiweisses wechselt, stimmt aber gewöhnlich nahezu mit der Formel $2 PbCO_3 + PbH_2O_2$.

Bleisulfat, $PbSO_4$, führt als Mineral den Namen Bleivitriol und findet sich in kleinen glänzendweissen Krystallen; es ist in Wasser unlöslich und wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes Schwefelsäure fügt.

Bleichlorid, $PbCl_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, welchen lösliche Chloride in einer Bleisalzlösung erzeugen; derselbe löst sich in 30 Theilen kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten daraus in weissen Nadeln ab. Bei starkem Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen zu einer hornartigen Masse. Das Hornblei genannte Mineral ist eine Verbindung von Bleichlorid und Bleicarbonat, $PbCl_2 + PbCO_3$.

Bleijodid, $PbJ_2$, scheidet sich in goldgelben Krystallblättchen aus, wenn man heisse Lösungen von Kaliumjodid und Bleinitrat mischt.

Bleisulfid, $PbS_2$, findet sich als Bleiglanz, der in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt und einen blaugrauen Metallglanz hat. Schwefelwasserstoff erzeugt in einer Bleilösung einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid.

Bleichromat, $PbCrO_4$, wird als schön gelber Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit Kaliumchromatlösung versetzt; es kommt im Handel unter dem Namen Chromgelb vor. Das sogenannte Chromroth ist ein basisches Bleichromat.

Die meisten Bleisalze sind isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der Metalle der zweiten Gruppe, namentlich denen des Bariums, mit denen das Blei auch durch die Unlöslichkeit des Sulfats Aehnlichkeit hat. Bleiverbindungen erkennt man

daran, dass ihre Auflösung von Schwefelwasserstoff schwarz gefällt wird und das gefällte Sulfid in verdünnter Salpetersäure löslich ist; ferner an dem unlöslichen weissen Sulfat und dem gelben Chromat und Jodid. Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt geben dieselben ein weiches, geschmeidiges Metallkorn.

## Thallium.

Atomgewicht 204 = Tl.

Dieses Metall wurde 1861 von Crookes durch die Spectralanalyse entdeckt; er fand es in dem Flugstaube, der sich beim Rösten von Schwefelkies in der Fabrikation von Schwefelsäure absetzt. Es findet sich in kleiner Menge in vielen Schwefelkiesen und Zinkblende, namentlich in Rammelsberg am Harz, und kommt auch im Wasser der Nauheimer Saline vor. Thallium hat grosse Aehnlichkeit mit Blei; es ist bläulichgrau, sehr weich und geschmeidig und lässt sich leicht zu Draht ausziehen. Es schmilzt bei 290° und hat das specifische Gewicht 11,85. An der Luft oxidirt es sich sehr schnell und bedeckt sich mit einer Schicht von weissem Hydroxid; es wird am besten unter Wasser aufbewahrt. An der Luft erhitzt verbrennt es mit prächtig grüner Flamme, deren Spectrum aus einer glänzend grünen Linie besteht; von Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure wird es rasch aufgelöst, dagegen von Salzsäure nur langsam angegriffen, was in der Schwerlöslichkeit des Chlorides seinen Grund hat.

Thalliumoxid, $Tl_2O$, ist ein braunes Pulver, welches sich bildet, wenn das Metall bei Luftzutritt verbrennt; es löst sich leicht in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten krystallisirtes Thalliumhydroxid, $TlHO$, ausscheidet, welches so begierig wie Aetzkali Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Die Thalliumsalze sind zum Theil isomorph mit denen des Kaliums, wie das Sulfat $Tl_2SO_4$, welches sich mit Aluminiumsulfat zu Thalliumalaun, $\left.\begin{matrix}Al_2\\Tl_2\end{matrix}\right\} 4\,SO_4 + 24\,H_2O$, verbindet, der wie die anderen Alaune in regulären Octaëdern krystallisirt. Thalliumchlorid, $TlCl$, ist ein weisses, in Wasser sehr schwerlösliches Salz und hat grosse Aehnlichkeit mit Bleichlorid. Mit Platin-

chlorid bildet es ein in Wasser unlösliches Doppelsalz, $2\,TlCl + PtCl_4$; Thalliumcarbonat, $Tl_2CO_3$, ist ziemlich löslich; ein Theil erfordert 25 Theile kalten Wassers zur Lösung.

Die Thalliumsalze sind farblos und haben giftige Eigenschaften; in ihren Lösungen erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Thalliumsulfid, $Tl_2S$, und metallisches Zink fällt aus denselben Thallium in Form eines krystallinischen Pulvers.

Wird Thallium in Königswasser gelöst, so bildet sich Thalliumtrichlorid, $TlCl_3$, aus dessen Lösung Kalilauge braunes wasserhaltiges Thalliumsesquioxid, $Tl_2O_3$, fällt.

Thallium ist ein einwerthiges Metall, welches sich durch sein leicht löslisches alkalisches Hydroxid, sein unlösliches Platindoppelsalz und den Isomorphismus seiner Verbindungen mit denen des Kaliums an die Alkalimetalle, durch seine physikalischen Eigenschaften aber, sowie durch das schwerlösliche Chlorid und Jodid und das unlösliche Sulfid an das Blei anschliesst.

---

## Metalle der Silbergruppe.

Kupfer. Silber. Quecksilber.

### Kupfer.

Atomgewicht = 63,5 = Cu (*Cuprum*).

Dieses wichtige Metall ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, da es gediegen vorkommt und aus seinen Erzen leicht ausgeschmolzen werden kann. Gediegenes Kupfer findet sich in grosser Menge im nördlichen Amerika und in Sibirien, häufig krystallisirt in Würfeln und anderen Gestalten des regulären Systems. Die wichtigsten Kupfererze sind Kupferkies, $Cu_2S + Fe_2S_3$, Kupferglanz, $Cu_2S$, Malachit, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ und das Rothkupfererz, $Cu_2O$.

Reines Kupfer erhält man, wenn man das Oxid in einem Wasserstoffstrom erhitzt oder ein lösliches Kupfersalz durch den galvanischen Strom zersetzt (Galvanoplastik).

Aus dem Carbonat oder Oxid erhält man das Metall im

Grossen einfach durch Reduction mit Holzkohle in Schachtöfen, wobei je nach der Gangart verschiedene Zuschläge gemacht werden, um leicht flüssige Schlacken zu bilden. Schwefelhaltige Erze, wie Kupferkies, welche am häufigsten vorkommen, erfordern ein viel umständlicheres Verfahren. Dieselben werden geröstet, um das Kupfersulfid zum Theil in Oxid zu verwandeln, und dann mit Zuschlag von Sand oder Schlacken im Ofen verschmolzen. Kupferoxid und Eisensulfid wirken auf einander ein unter Bildung von Kupfersulfid und Eisenoxid, welches letztere in die Schlacke übergeht, während das geschmolzene unreine Kupfersulfid (der Rohstein) sich auf dem Boden des Ofens ansammelt. Der Kupferstein wird aufs Neue geröstet, wobei ein Theil des Schwefels verbrennt, und bei Luftzutritt geschmolzen, wobei Kupferoxid und Kupfersulfid auf einander einwirken und Schwefeldioxid und Kupfer entstehen:



$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2.$$

Das so erhaltene Metall enthält noch Oxid, welches man dadurch entfernt, dass man das flüssige Kupfer mit einer Stange von frischem Holze umrührt, wodurch sich Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche reducirend wirken.

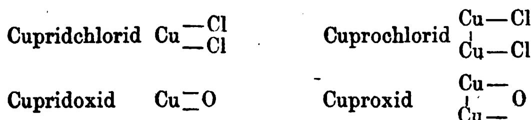
Das Kupfer besitzt eine eigenthümlich rothe Farbe und ist sehr dehnbar und zähe; ein 2 Mm. dicker Draht trägt ein Gewicht von 140 Kilogrammen. Sein specifisches Gewicht ist 8,93; es schmilzt bei heller Rothgluth und ist bei Weissglühhitze etwas flüchtig, und eine Flamme von Wasserstoff, welche man darüber leitet, brennt daher mit grünem Lichte.

Kupfer ist einer der besten Leiter für Wärme und Elektricität. An feuchter Luft bedeckt es sich nach und nach mit einer grünen Schicht von basischem Kupfercarbonat (edler Grünspan), in trockner Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Glühen aber bildet sich eine Schicht von Oxid (Kupferhämmerschlag); Wasserdampf wird von glühendem Kupfer nicht zersetzt; Salzsäure löst das feinvertheilte Metall beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung auf; erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen Kupfersulfat und Schwefeldioxid. Am leichtesten wird es von Salpetersäure gelöst, wobei Stickoxid entweicht.

Kupfer bildet den Hauptbestandtheil mehrerer wichtigen Legirungen. Das gewöhnliche Messing besteht aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink; es ist härter als Kupfer und lässt sich leichter bearbeiten; gewöhnlich werden 1 bis 2 Proc. Blei

zugesetzt, welches zwar die Dehnbarkeit vermindert, aber die Legirung lässt sich dann leichter auf der Drehbank verarbeiten. Für Messingblech verwendet man eine an Zink reichere Legirung; das sogenannte Münzmetall, welches zu Schiffsbeschlägen dient, enthält 60 Proc. Kupfer. Die moderne Bronze besteht aus Kupfer, Zink und Zinn; die antike Bronze ist zinkfrei. Das Kanonenmetall, die Glockenspeise und das Spiegelmetall sind Legirungen von Kupfer und Zinn in wechselnden Mengen (s. Seite 143). Dieselben haben die Eigenschaft, beim langsamen Abkühlen hart und spröde zu werden; taucht man sie aber im glühenden Zustande in kaltes Wasser und kühlt sie dadurch rasch ab, so werden sie weich und hämmerbar.

Das Kupfer ist ein zweiwerthiges Element und bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche sich von denen der vorhergehenden Metalle dadurch unterscheiden, dass in den einen, den Cupridverbindungen, 1 Atom Kupfer enthalten ist, in den Cuproverbindungen aber 2 Atome als zweiwerthige Gruppe auftreten. In den letzteren müssen demnach zwei der vier Verbindungseinheiten sich gegenseitig gesättigt haben. Die Constitution der zwei Reihen lässt sich daher wie folgt darstellen:



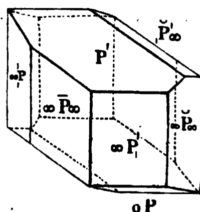

## Cupridverbindungen.

*Cupridoxid oder Kupferoxid*, CuO, wird durch Oxidation des Kupfers beim Glühen oder durch Erhitzen von Kupfernitrat als schwarzes Pulver erhalten, welches an oxydirbare Körper bei höherer Temperatur leicht Sauerstoff abgiebt und deshalb zur Analyse kohlenstoffhaltiger Verbindungen (organische Analyse) im Laboratorium häufig benutzt wird. Kalilauge fällt aus der Lösung eines Cupridsalzes hellblaues Kupferhydroxid, $Cu(OH)_2$ welches beim Erwärmen leicht in Kupferoxid und Wasser zerfällt und daher sich schwärzt, wenn die Flüssigkeit gekocht wird.

*Kupfersulfat* bildet grosse blaue triklinische Krystalle, $CuSO_4 + 5 H_2O$, Fig. 55 (a. f. S), welche unter dem Namen *Kupfervitriol* bekannt sind und fabrikmässig durch Auflösen von Kupferhammerschlag in Schwefelsäure dargestellt wer-

den. Dasselbe verliert beim Erhitzen sein Krystallisationswasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches beim heftigen Glühen sich zersetzt, wobei schwarzes Oxid zurückbleibt. Das Salz findet vielfache Verwendung in der Galvanoplastik, in der Färberei und Kattundruckerei, zur Darstellung von Schweinfurter Grün und anderer kupferhaltiger Farben. Setzt man zu einer Kupfervitriollösung überschüssiges Ammoniak, so erhält man eine prachtvoll tiefblaue Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Weingeist dunkelblaue Krystalle absetzen, welche die Zusammensetzung $CuSO_4 + 2NH_3$ haben. Man betrachtet dieselben als Ammoniumsulfat, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Kupfers ersetzt sind:

Fig. 55.




Ammoniumsulfat $\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_4$, Cuprammoniumsulfat $\left.\begin{matrix}NH_2Cu\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_4$.

Aehnliche Verbindungen, die sich durch ihre tiefblaue Farbe auszeichnen, geben alle Cupridsalze auf Zusatz von Ammoniak.

Kupfernitrat, $Cu\left\{\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}\right. + 6H_2O$, ist ein schön blaues Salz, das in grossen Prismen krystallisirt und in Wasser sehr löslich ist. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxid in Salpetersäure.

Kupferchlorid, $CuCl_2$, bildet sich, venn Kupfer in Chlorgas erhitzt wird, als eine gelbliche Masse, welche sich mit grüner Farbe in Wasser löst; dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen des Oxids in Salzsäure; beim Verdampfen giebt dieselbe grüne nadelförmige Krystalle, $CuCl_2 + 2H_2O$. Das Salz ist leicht in Wasser und Weingeist löslich; die weingeistige Lösung brennt mit schön grüner Flamme.

Kupfercarbonat. Das normale Salz ist unbekannt; versetzt man eine Kupferlösung mit Potaschelösung, so fällt ein grünes basisches Salz nieder, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Dieselbe Verbindung kommt als schön grünes Mineral oder Malachit vor. Kupferlasur, $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$ ist ein anderes basisches Kupfercarbonat, das sich als schön blaues Mineral findet.

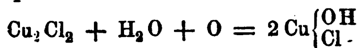
**Kupferarsenit** bildet die schöne grüne, unter dem Namen **Scheele's Grün** bekannte Malerfarbe, welche man durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit einer Auflösung von Natriumarsenit darstellt.

**Kupfersulfid**, CuS, erhält man als schwarzen Niederschlag, wenn Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Cupridsalzes geleitet wird.

## Cuproverbindungen.

**Cuproxid** oder **Kupferoxidul**, $Cu_2O$, kommt als Mineral in rothen regulären Krystallen vor, und wird **Rothkupfererz** genannt. Künstlich erhält man dasselbe durch Erhitzen von Kupferfeile mit Kupferoxid, oder wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Traubenzucker versetzt, Kalilauge hinzufügt und kocht, wobei der Zucker reducirend wirkt, und das Oxid als hellrothes Pulver gefällt wird. Kupferoxydul färbt Glasflüsse prachtvoll rubinroth. Die davon sich ableitenden Salze sind farblos, färben sich aber an der Luft rasch grün oder blau durch Aufnahme von Sauerstoff.

**Cuprochlorid** oder **Kupferchlorür**, $Cu_2Cl_2$. Erwärmt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer, so erhält man eine braune Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser weisses Kupferchlorür gefällt wird. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salzsäure, und diese Lösung hat die merkwürdige Eigenschaft, Kohlenoxid zu absorbiren. Der Luft ausgesetzt färbt sich das Kupferchlorür besonders im feuchten Zustande rasch grün durch Bildung von basischem Kupferchlorid:



$$Cu_2Cl_2 + H_2O + O = 2\,Cu\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$

Die Kupfersalze sind starke Gifte. Man erkennt dieselben 1. an dem schwarzen, in Salzsäure unlöslichen, aber in verdünnter Salpetersäure löslichen Sulfide, 2. an dem blauen Hydroxide, welches beim Erwärmen sich schwärzt, 3. an der tiefblauen Färbung durch Ammoniak und 4. daran, dass blankes Eisen in eine Kupferlösung getaucht sich mit einem rothen Ueberzug von metallischem Kupfer bedeckt:



$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4.$$

## Quecksilber.

Atomgewicht 200 = Hg (*Hydrargyrum*). — Dampfdichte 100.

Das Quecksilber findet sich gediegen, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Zinnober in Almaden in Spanien, Idria in Illyrien, in der Rheinpfalz, in Californien, Mexiko, Peru, China und Japan. Man erhält das Metall daraus einfach durch Rösten, wobei der Schwefel verbrennt, während das Quecksilber sich verflüchtigt und in Thonröhren verdichtet wird.

Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; es ist silberweiss und hat bei 0° das specifische Gewicht 13,596. Bei —40° erstarrt es und krystallisirt in regulären Octaëdern; das feste Quecksilber ist dehnbar und lässt sich aushämmern; sein specifisches Gewicht ist 14,4. Das Quecksilber siedet bei 350°, verflüchtigt sich aber langsam schon bei der gewöhnlichen Temperatur; sein Dampf ist farblos und 6,976 mal schwerer als Luft, und 100 mal schwerer als Wasserstoff; sein Molecül besteht demnach aus einem Atom.

Reines Quecksilber bleibt in trockner und feuchter Luft unverändert; aber über 300° erhitzt nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich langsam in rothes Oxid. Mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel verbindet es sich direct. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entstehen Schwefeldioxid und Quecksilbersulfat; von Salpetersäure wird es leicht gelöst.

Die ausgedehnteste Anwendung findet das Quecksilber zur Ausziehung von Silber und Gold aus ihren Erzen; ausserdem wird es zu chemischen und physikalischen Zwecken, beim Vergolden, und mit Zinn amalgamirt zur Belegung der Glasspiegel gebraucht. Quecksilber und seine Verbindungen sind giftig und finden als wichtige Medicamente Verwendung. Das Quecksilber ist zweiwerthig und bildet analog dem Kupfer zwei Reihen von Verbindungen.

### Mercuridverbindungen.

**Quecksilberoxid**, HgO, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilbernitrat oder längeres Erhitzen des Metalles auf 300° bei Luftzutritt als ein krystallinisches rothes

Pulver. Kalilauge fällt aus der Lösung eines Mercuridsalzes das Oxid als ein gelbes amorphes Pulver.

Mercuridnitrat, $Hg\begin{cases}NO_3\\NO_3\end{cases}$, bildet sich, wenn Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure erwärmt wird, oder wenn man das rothe Oxid in Salpetersäure löst.

Mercuridchlorid oder Aetzsublimat, $HgCl_2$, stellt man im Grossen dar durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Kochsalz und Quecksilbersulfat, $HgSO_4$; das Chlorid sublimirt als eine krystallinische Masse. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Quecksilber in Chlorgas erhitzt. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in langen rhombischen Krystallen; es schmilzt bei 265° und siedet bei 295°. Das Sublimat ist eines der heftigsten Metallgifte. Ammoniak fällt aus seiner Lösung einen weissen Körper, den sogenannten weissen Präcipitat oder Mercurammoniumchlorid, $NH_2\overset{II}{Hg},Cl$:



$$2\,NH_3 + HgCl_2 = NH_4Cl + NH_2HgCl.$$

Mercuridsulfid, HgS. Kommt natürlich als Zinnober vor und wird im Grossen dargestellt durch Sublimation eines innigen Gemisches von Schwefel und Quecksilber. Auch auf nassem Wege erhält man diese Verbindung, indem man Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge längere Zeit zusammenreibt. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung eines Mercuridsalzes schwarzes, amorphes Sulfid, welches durch Sublimation roth und krystallinisch wird.

## Mercuroverbindungen.

Die wichtigste derselben ist das Mercurochlorid oder Calomel, $Hg_2Cl_2$; man erhält dasselbe, indem man 4 Theile Sublimat mit 3 Theilen Quecksilber innig zusammenreibt und das Gemisch in Glasgefässen sublimirt, als strahlig krystallinische Masse, welche fein zerrieben und mit Wasser wohl ausgewaschen wird, um Spuren von anhangendem Sublimat zu entfernen. Calomel ist in Wasser unlöslich; mit Kalilauge zusammengerieben färbt es sich schwarz, indem sich Mercuroxid oder Quecksilberoxidul, $Hg_2O$, bildet. Dasselbe ist ein schwarzes Pulver, welches am Lichte oder auf 100° erhitzt in

metallisches Quecksilber und das rothe Oxid zerfällt. Mercuronitrat, $Hg_2 \begin{cases} NO_3 \\ NO_3 \end{cases}$, entsteht, wenn man überschüssiges Quecksilber in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure behandelt; aus seiner Auflösung fällt Salzsäure oder ein lösliches Chlorid Calomel als weisses Pulver.

Die Quecksilberverbindungen erkennt man an den folgenden Reactionen. Mit Natriumcarbonat in einer Glasröhre erhitzt geben dieselben Quecksilber, welches in metallischen Kügelchen sublimirt; Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Lösungen schwarzes Sulfid, welches von Salpetersäure nicht zersetzt wird; bringt man blankes Kupferblech in eine Quecksilberlösung, so schlägt sich darauf feinvertheiltes Quecksilber nieder als grauer Ueberzug, welcher beim Reiben metallglänzend wird.

Die löslichen Mercuroverbindungen werden von Kalilauge schwarz und von Salzsäure weiss gefällt; in Mercuridlösungen erzeugt Kalilauge einen gelben Niederschlag und Kaliumjodid fällt aus denselben Quecksilberjodid, $Hg J_2$, als schön scharlachrothes Pulver.

## Silber.

Atomgewicht 108 = Ag (*Argentum*).

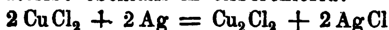
Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; es kommt gediegen vor, sowie verbunden mit Schwefel als Silberglanz, $Ag_2S$, und mit Schwefel, Arsen und Antimon in verschiedenen Mineralien, wie Rothgültigerz, Fahlerz, Sprödglaserz u s. w.; als Chlorsilber oder Hornsilber, $AgCl$, Bromsilber, $AgBr$, u. s. w. Ausserdem enthält fast aller Bleiglanz kleine Mengen von Silber, welches in das daraus dargestellte Blei übergeht und aus diesem mit Vortheil ausgezogen werden kann, selbst wenn dasselbe nur $\frac{1}{100}$ Procent enthält. Das Verfahren, welches man dabei anwendet, gründet sich darauf, dass eine Legirung von Blei und Silber leichter schmilzt, als reines Blei; lässt man daher das geschmolzene Metall erkalten, so scheidet sich zuerst reines Blei krystallinisch aus, welches man ausschöpft; die rückständige Legirung wird wiederholt auf dieselbe Weise behandelt, bis sie 1 Proc. Silber enthält, und das silberreiche Blei der Treibarbeit unterworfen, welche darin besteht, dass man in einem Flammofen auf einem vertieften Herde (der Capelle), der aus

einer porösen Masse (Knochen- oder Holzasche) verfertigt ist, schmilzt und mittelst eines Gebläses Luft darauf leitet. Das Blei wird oxidirt, das Oxid (Bleiglätte) schmilzt und wird zum Theil von der Capelle eingesaugt, zum Theil läuft es ab; gegen das Ende der Operation, wenn nur noch eine geringe Menge von Blei vorhanden ist, ist das geschmolzene Metall mit einer dünnen Schicht von Bleioxid überzogen; zuletzt zerreisst dieser in den Farben des Regenbogens schillernde Schleier, und es erscheint dann die glänzende Oberfläche des Silbers; man nennt diese Erscheinung den Silberblick; derselbe zeigt an, dass die Operation zu Ende ist.

Die in Europa, namentlich im Harz- und Erzgebirge, vorkommenden Silbererze sind kupferhaltig; man erhält aus denselben das Silber, indem man durch Rösten und Schmelzen ähnlich wie bei der Gewinnung des Kupfers einen Kupferstein darstellt, welcher aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Eisensulfid besteht, denselben durch starkes Erhitzen bei Luftzutritt im Flammofen oxyidirt und die geröstete Masse, welche, neben Eisenoxid und Kupferoxid, Silbersulfat enthält, mit Wasser behandelt und aus der wässerigen Lösung das Silber durch Kupfer ausfällt.

Statt dieser Extractionsmethode wendete man früher, namentlich in Freiberg, die sogenannte Amalgamation an. Die Erze werden mit Kochsalz gemengt und geröstet, wodurch Silberchlorid entsteht, und die geröstete Masse zusammen mit Wasser und Eisenabfällen in Fässer gebracht, die man um eine Axe rotiren lässt. Das Eisen wirkt auf das Silberchlorid zersetzend ein, es entstehen Eisenchlorid und metallisches Silber, das man durch Quecksilber, in welchem es sich leicht löst, auszieht; das Amalgam wird in Destillationsgefässen erhitzt, wobei das Quecksilber überdestillirt und reines Silber zurückbleibt. In Amerika, wo Silbererze in bedeutender Menge vorkommen, namentlich in Mexiko, Peru und Chile, wendet man eine andere Art von Amalgamation an, bei der wegen der Holzarmuth dieser Länder alle Röstoperationen vermieden werden. Die feingemahlenen Erze werden mit Wasser zu einem Brei angerührt, zu dem man Kochsalz setzt, das man mit der Erzmasse dadurch innig mischt, dass man dieselbe durch Maulthiere, welche man darin herumtreibt, zertreten lässt; dann setzt man gerösteten Kupferkies, den sogenannten Magistral, zu, dessen Wirkung auf einem Gehalt an Kupfervitriol beruht, lässt wieder durch Treten innig mischen und fügt nach und nach Quecksilber hinzu. Der Kupfer-

vitriol setzt sich mit dem Kochsalz zu Kupferchlorid und Natriumsulfat um; das Kupferchlorid wirkt auf das vorhandene metallische Silber ein unter Bildung von Silberchlorid und Kupferchlorür, und das letztere zerlegt sich mit dem Silbersulfid und verwandelt dasselbe ebenfalls in Silberchlorid:



$$2\,CuCl_2 + 2\,Ag = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl$$



$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl.$$

Das Quecksilber verbindet sich sodann mit dem Chlor, das Silber wird frei und löst sich in dem überschüssigen Quecksilber auf. Man schlämmt die Masse dann mit Wasser, sammelt das Silberamalgam auf und zerlegt es durch Destillation.

Silber ist ein rein weisses, stark glänzendes Metall, welches weder von feuchter noch trockner Luft, selbst im geschmolzenen Zustande nicht oxidirt wird; flüssiges Silber hat die eigenthümliche Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, und nimmt in reinem Sauerstoff geschmolzen sein 22 faches Volum auf. Beim Erstarren giebt es das Gas wieder ab, wobei das noch flüssige Metall umhergeschleudert wird; eine Erscheinung, die man das Spratzen des Silbers nennt.

Das Silber ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig und kann vermittelst des Knallgasgebläses destillirt werden, wobei es einen hellblauen Dampf giebt; es ist der beste Leiter für Wärme und Elektricität und so dehnbar, dass 1 Gramm zu einem Draht von 2600 Meter Länge ausgezogen werden kann. Mit Schwefel geht es sehr leicht Verbindung ein; silberne Gegenstände laufen deshalb in schwefelwasserstoffhaltiger Luft an. Von Chlor wird es in der Kälte angegriffen; concentrirte Schwefelsäure wirkt darauf beim Erhitzen wie auf Kupfer ein; von Salpetersäure wird es rasch gelöst unter Entweichen von Stickoxid und Bildung von Silbernitrat.

Silberlegirungen. Reines Silber ist zu weich, um zu Münzen und Schmucksachen verarbeitet zu werden; ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht die Härte, ohne die schön weisse Farbe zu beeinflussen. Die preussischen Thaler, die süddeutschen und österreichischen Gulden enthalten 10 Proc. Kupfer; ebenso die französischen Silbermünzen, die englischen dagegen nur 7,5 Proc.

Silber geht mit Sauerstoff drei Verbindungen ein:

Das Silbersuboxid oder Silberoxidul, $Ag_4O$, ist ein schwarzes Pulver, welches sehr unbeständig ist und leicht in Silber und Silberoxid zerfällt; das Silberoxid, $Ag_2O$, ist eine starke Base; man erhält es als braunen Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Silbernitrat Kalilauge fügt; es ist etwas

in Wasser löslich, und die Lösung hat eine alkalische Reaction. Von Ozon wird das Silber leicht oxidirt, wobei schwarzes Silberdioxid, $Ag_2O_2$, entsteht.

Silbernitrat, $AgNO_3$, erhält man durch Auflösen von Silber in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen des rhombischen Systems; es löst sich in seinem gleichen Gewichte kalten und dem halben Gewichte kochenden Wassers und in 4 Theilen kochendem Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt das Salz; in Stängelchen gegossen ist es unter dem Namen Höllenstein bekannt.

Im Sonnenlichte, und namentlich wenn es mit organischen Körpern in Berührung ist, schwärzt es sich, indem es sich etwas zersetzt; es färbt daher die Haut schwarz; man benutzt es wegen dieser Eigenschaft, um Leinwand zu zeichnen.

Silberchlorid, $AgCl$, findet sich als Mineral unter dem Namen Hornsilber; man erhält es als weissen käsigen Niederschlag, wenn man eine Silberlösung mit Salzsäure oder Kochsalz versetzt. In Berührung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird es leicht zu Silber reducirt; dem Tageslichte ausgesetzt nimmt es eine violette Farbe an, die bei weiterer Einwirkung des Lichtes immer dunkler wird; es erleidet dabei Zersetzung, indem etwas Chlor entweicht; diese Veränderung geht schneller vor sich, wenn organische Körper gegenwärtig sind, und hierauf beruht die Anwendung desselben in der Photographie.

Das Silberchlorid schmilzt bei 260° und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen hornartigen Masse; bei höherer Temperatur ist es flüchtig. In Wasser ist es ganz unlöslich; es löst sich aber in concentrirter Salzsäure und in Kochsalzlösung bemerklich auf. Sehr leicht wird es von Ammoniak aufgelöst, so wie von einer Lösung von Natriumhyposulfit; man benutzt daher in der Photographie die letztere Flüssigkeit zum Fixiren der Bilder, indem dieselbe das vom Licht nicht veränderte Chlorsilber auflöst und dadurch das Bild bleibend macht.

Silberbromid, $AgBr$, kommt ebenfalls als Mineral in Amerika vor; als einen gelblichen, dem Silberchlorid in allen Eigenschaften ähnlichen Niederschlag erhält man es, wenn man ein lösliches Bromid zu einer Silberlösung fügt; in Ammoniak löst es sich etwas schwieriger als Silberchlorid.

Silberjodid, AgJ. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird Silber leicht unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst und beim Erkalten der Lösung scheidet sich Silberjodid in gelblichen, regelmässigen Octaëdern aus; fällt man eine Silberlösung mit einem löslichen Jodid, so erhält man es als gelbliches Pulver, welches in Ammoniak fast unlöslich ist, aber leicht von Natriumhyposulfitlösung aufgenommen wird; es kommt in Amerika als Mineral vor.

Silbersulfid, $Ag_2S$, bildet in Würfeln krystallisirt den Silberglanz; als schwarzes Pulver erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Silbersalzes.

Die Gegenwart von Silber in einer Lösung kann sehr leicht nachgewiesen werden; Salzsäure fällt daraus einen käsigen Niederschlag von Silberchlorid, welches in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Bringt man in eine Silberlösung Zink, Eisen, Kupfer oder Quecksilber, so schlägt sich Silber nieder. Vor dem Löthrohr auf Kohle geben die Silberverbindungen weisse, geschmeidige Körner von reinem Silber.

---

## Metalle der Goldgruppe.

Gold, Platin und Platinmetalle.

### Gold.

Atomgewicht 197 = Au *(aurum)*.

Das Gold findet sich fast nur gediegen, hauptsächlich in Adern in den ältesten geschichteten und krystallinischen Felsarten und in dem durch ihre Verwitterung gebildeten angeschwemmten Lande; es ist in der Natur sehr verbreitet, kommt aber nur in einigen Gegenden in grösserer Menge vor. In Siebenbürgen findet es sich mit Tellur verbunden als seltenes Mineral; ausserdem enthält fast aller Eisenkies eine geringe Menge von Gold, und vor der Entdeckung der Goldfelder Californiens und Australiens hat man es daraus gewonnen. Aus goldführendem Sande gewinnt man das Gold durch Waschen, indem man denselben mit Wasser aufschlämmt und die leichteren Sandkörner wegwäscht, während das schwere Gold sich auf dem Boden des Gefässes sammelt. Goldhaltige Gesteine werden zu Pulver gestampft, dasselbe geschlämmt und der Rückstand mit Quecksilber behandelt, in welchem das Gold sich löst. Aus dem Goldamalgam wird das Quecksilber durch Destillation entfernt.

Gold ist ein schön gelbes Metall, das einen grossen Glanz besitzt und beinahe so weich als Blei ist. Sein specifisches Gewicht ist 19,3, es schmilzt bei starker Weissglühhitze und ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Es ist das dehnbarste aller Metalle und kann zu ausserordentlich feinem Draht ausgezogen und zu sehr dünnen Blättchen ausgehämmert werden, welche grünes Licht durchlassen. An der Luft behält es seinen Metallglanz bei jeder Temperatur; von Schwefel wird es nicht, wie Silber, angegriffen, und alle einfachen Säuren, mit Ausnahme von Selensäure, haben keine Wirkung darauf; in Königswasser und anderen Flüssigkeiten, aus denen sich Chlor entwickelt, dagegen löst es sich leicht auf. Chemisch reines Gold erhält man dadurch, dass man das käufliche Metall in Königswasser löst und zu dieser Lösung Eisenvitriol fügt, wodurch das Gold als feines braunes Pulver niederfällt:



$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + 2\,Fe_2\,3\,SO_4 + Fe_2Cl_6.$$

Reines Gold ist zu weich, um für sich verarbeitet zu werden, man legirt es deshalb mit Silber oder Kupfer, wodurch es härter und leichter schmelzbar, aber weniger geschmeidig wird.

Von den Goldverbindungen ist das Goldtrichlorid, $AuCl_3$, die wichtigste; man erhält dasselbe als braune zerfliessliche Masse, wenn man die Lösung von Gold in Königswasser zur Trockne verdampft. Es verbindet sich mit vielen Chloriden zu krystallisirten Doppelsalzen, wie $AuCl_3 + HCl$, $AuCl_3 + NaCl + H_2O$. Erhitzt man Goldtrichlorid bis zum Schmelzpunkte des Zinns, so entweichen 2 Atome Chlor und eine weisse, in Wasser unlösliche Masse von Goldmonochlorid, $AuCl$, bleibt zurück; dasselbe verwandelt sich mit Kalilauge übergossen in ein violettes Pulver, das Goldmonoxid, $Au_2O$, welches keine Salze bildet. Wird eine Lösung von Goldtrichlorid mit gebrannter Magnesia versetzt und dann gelinde erwärmt, so erhält man ein braunes Pulver, aus welchem Salpetersäure Magnesia auflöst und Goldtrioxid, $Au_2O_3$, zurücklässt. Dasselbe zerfällt beim gelinden Erhitzen in Gold und Sauerstoff; dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn es dem Lichte längere Zeit ausgesetzt wird. Das Goldtrioxid ist ein saures Oxid, dessen Salze Aurate genannt werden. Kaliumaurat, $KAuO_2$, kann leicht krystallisirt erhalten werden. Eine Goldtrichloridlösung giebt mit überschüssigem Ammoniak versetzt einen gelbbraunen Niederschlag, das Knallgold, welches beim gelinden Erhitzen und Daraufschlagen mit dem Hammer äusserst heftig explodirt.

Um Gold in einer Lösung nachzuweisen, setzt man Eisen-

vitriollösung hinzu, wodurch das Gold als Metallpulver niedergeschlagen wird, welches vor dem Löthrohr leicht zu einem gelben Metallkorn schmilzt; man weist es ferner nach durch die Bildung von Goldpurpur, wenn man zu einer Goldlösung ein Gemisch der zwei Zinnchloride fügt.

## Platin.

Atomgewicht 197,4 = Pt.

Das Platin ist ein verhältnissmässig seltenes Metall, welches im gediegenen Zustande in Form kleiner Körner, gewöhnlich legirt mit Eisen und kleinen Mengen der sogenannten Platinmetalle (Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium) im angeschwemmten Sande am Ural in Brasilien, Neugranada und auf der Insel Borneo gefunden wird. Seine ursprüngliche Lagerstätte sind wahrscheinlich ältere geschichtete Gesteine, in welchen es aber bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist.

Die ältere Methode, das Platin aus diesem Erz abzuscheiden, besteht darin, dass man es mit Königswasser behandelt, die saure Lösung mit Salmiak versetzt und den Niederschlag von Platinammoniumchlorid, $2 NH_4Cl + PtCl_4$, trocknet und glüht, wobei Platin als poröse Masse (Platinschwamm) zurückbleibt. Die schwammige Masse wird dann stark zusammengepresst und im glühenden Zustande ausgehämmert, wodurch sie dicht und geschmeidig wird, indem die einzelnen Theilchen sich gleich dem Eisen zusammenschweissen.

In neuerer Zeit schmilzt man das Platinerz in einem durch das Knallgasgebläse erhitzten Kalktiegel; hierbei bildet sich eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium und die anderen Beimischungen des Erzes werden entweder bei der hohen Temperatur verflüchtigt oder vom Tiegel aufgesaugt. Diese Legirung hat gewisse Vorzüge vor reinem Platin voraus; sie ist härter und wird selbst von Königswasser nur schwierig angegriffen.

Das Platin hat eine zinnweisse Farbe, ist an der Luft ganz unveränderlich und schmilzt nur in der Hitze des Knallgasgebläses; sein specifisches Gewicht ist 21,5. Säuren haben keine Einwirkung darauf, nur in Königswasser löst es sich auf; man benutzt es deshalb und wegen seiner Schwerschmelzbarkeit zu chemischen Geräthschaften. Von den Alkalien wird es in der Glüh-

hitze angegriffen. Platin hat die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten, besonders im feinvertheilten Zustande; bringt man Platinschwamm in Knallgas, so kommt er bald ins Glühen und entzündet das Gasgemisch.

Platintetrachlorid, $PtCl_4$, ist die wichtigste Verbindung dieses Metalles, aus der man alle übrigen erhält. Platin löst sich in Königswasser mit gelbrother Farbe. Wird diese Lösung verdampft, so erhält man Krystalle von der Formel $PtCl_4 + 2HCl$, welche beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgeben und braunes, zerfliessliches Platintetrachlorid hinterlassen. Dasselbe bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze, von welchen die des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums und Ammoniums in Wasser sehr schwer löslich sind und wasserfrei in Würfeln krystallisiren. Das Natriumsalz krystallisirt in leicht löslichen grossen gelben Krystallen, $PtCl_4 + 2NaCl + 6H_2O$.

Wird Platintetrachlorid einer Temperatur von 200° ausgesetzt, so giebt es die Hälfte seines Chlors ab und verwandelt sich in Platindichlorid, $PtCl_2$, ein in Wasser nicht lösliches grünes Pulver.

Platin bildet zwei den Chloriden entsprechende Oxide.

Platinmonoxid, $PtO$, und Platindioxid, $PtO_2$, welche sich nur schwierig rein erhalten lassen und sich leicht in Sauerstoff und Platin zersetzen; beide sind Basen, deren Salze noch wenig untersucht sind.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Platindichlorid hat man eine Reihe merkwürdiger Verbindungen erhalten, welche Platin, Wasserstoff und Stickstoff enthalten und ähnlich dem Ammoniak sich mit Säuren zu gut krystallisirten Salzen verbinden. Diese Platinbasen können als Ammoniumverbindungen betrachtet werden, in welchen Wasserstoff theilweise durch zwei- oder vierwerthiges Platin ersetzt ist.

## Eintheilung der Elemente.

Die nebenstehende Tabelle enthält nach steigendem Atomgewichte geordnet alle Elemente, deren Atomgewichte mit Sicherheit bestimmt sind. Während durch die Verticalreihen die Elemente nach der Grösse der Atomgewichte fortlaufen, enthalten die Horizontalreihen natürliche Familien, wie die Stickstoffgruppe, die Sauerstoffgruppe, die Chlorgruppe, die Al-

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vierwerthig | Kohlenstoff . . 12 | Silicium 28 | Titan . . 50 | | Zirkonium . 89,6 | Zinn . . 118 | | |
| Fünfwerthig und Dreiwerthig | | | Vanadin 51,3 | | Niob 94 | | Tantal 182 | |
| | Stickstoff 14 | Phosphor 31 | | Arsen . . 75 | | Antimon 122 | | Wismuth 210 |
| Sechswerthig | | | Chrom . 52,4 | | Molybdän 96 | | Wolfram 184 | |
| Zweiwerthig | Sauerstoff 16 | Schwefel 32 | | Selen . . 79,5 | | Tellur 128? | | |
| Einwerthig | Fluor . . 19 | Chlor . . 35,5 | | Brom . . 80 | | Jod . . . 127 | | |
| | | | | | Metalle der Goldgruppe. | | | |
| | | Metalle der Eisengruppe | Mangan 55 | | | | Gold . . 197 | |
| | | | Eisen . . 56 | | Rhodium 104,4 | | Platin 197,5 | |
| | | | Kobalt . 58,7 | | Ruthenium 104,4 | | Iridium 198 | |
| | | | Nickel . 58,7 | | Palladium 106 | | Osmium 199 | |
| Zweiwerthig | | | Kupfer 63,5 | | | | Quecksilber 200 | |
| Einwerthig | Wasserstoff 1 | | | | Silber . 108 | | | |
| | Lithium 7 | Natrium 23 | Kalium 39,1 | Rubidium 85,4 | | Cäsium 133 | Thallium 204 | |
| Zweiwerthig | | | Calcium 40 | Strontium 87,5 | | Baryum 137 | Blei . . 207 | |
| | Beryllium 9,2 | Magnesium 24 | Zink . . . 65,5 | | Cadmium 112 | | | |
| Dreiwerthig | Bor . . 11 | Aluminium 27.5 | | | Indium 113,8 | | | |

kali- und Erdalkalimetalle u. s. w. In jeder dieser Gruppen nimmt das Atomgewicht für jede Verticalreihe um nahe dieselbe Zahl zu. Z. B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li 7 | | | |
| Na 23 | | F 19 | N 14 |
| K 39,1 | Ca 40 | Cl 35,5 | P 31 |
| Rb 85,4 | Sr 87,5 | Br 80 | As 75 |
| Cs 133 | Ba 137 | I 127 | Sb 125 |

Es ergiebt sich hieraus, dass dieselben oder ähnliche Eigenschaften wiederkehren, wenn das Atomgewicht um eine gewisse Grösse, wie 16 oder 45 bis 50, zugenommen hat.

Die Elemente der Eisengruppe dagegen, die eine Verticalreihe bilden, haben nahe übereinstimmende Atomgewichte; dasselbe findet statt in den zwei Reihen, in denen die Metalle der Goldgruppe aufgeführt sind. Aber noch andere Beziehungen treten bei dieser Anordnung der Elemente hervor; so zeigt sich, dass Elemente der einen Horizontalreihe mit denen der zunächstliegenden häufig durch Isomorphismus oder durch analoge chemische Eigenschaften verbunden sind. So schliesst sich das Vanadin durch sein flüchtiges Oxychlorid und den Isomorphismus der Vanadate mit den Phosphaten eng an Phosphor an; andererseits aber zeigt es Aehnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit Niob und dann auch wieder mit Chrom und Molybdän. Letztere zwei Elemente reihen sich durch den Isomorphismus der Chromate und Molybdate mit Sulfaten an die Seite des Schwefels, wie Mangan an das Chlor, da Permanganate mit Perchloraten isomorph sind. Silber zeigt grosse Aehnlichkeit mit Kupfer und Quecksilber einerseits, aber da es einwerthig und mit Natrium isomorph ist, so nähert es sich auch den Alkalimetallen.

Die hier dargelegten Regelmässigkeiten können kaum ein Spiel des Zufalls sein, aber eine Erklärung dafür ist bis jetzt nicht gefunden worden.

## Spectralanalyse.

Im Vorhergehenden wurde schon einigemal auf die Spectralanalyse verwiesen. Diese analytische Methode, welche erst in der neuesten Zeit durch die Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff in die Wissenschaft eingeführt wurde, zeichnet sich vor allen bisher gebräuchlichen durch eine ausserordent-

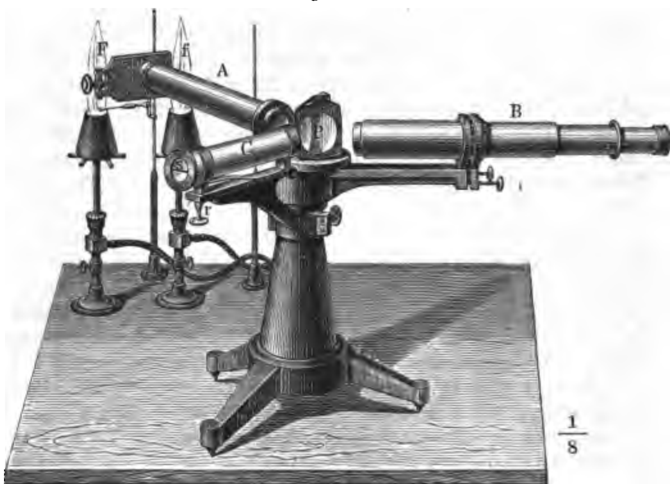
liche Einfachheit und Sicherheit aus. Schon seit längerer Zeit weiss man, dass, wenn gewisse Körper, wie die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, in der Löthrohrflamme oder einer anderen nicht leuchtenden Flamme erhitzt werden, sie derselben eine eigenthümliche Färbung ertheilen, vermittelst der man das Vorhandensein dieser Substanzen nachweisen kann, aber nur dann, wenn keine anderen die Flamme färbenden Körper zugleich gegenwärtig sind, weil sonst die Farben sich vermischen oder einander verdecken. Die Verbindungen des Natriums färben die Flamme intensiv gelb, die des Kaliums violett; ein Gemisch der beiden erzeugt aber selbst dann eine gelbe Färbung, wenn Natrium nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, weil die gelbe Natriumfarbe viel intensiver ist, als das schwache Violett des Kaliums. Diese Schwierigkeit wird aber vollständig vermieden, wenn man die Flamme statt mit dem blossen Auge durch ein Prisma beobachtet. Man gebraucht hierzu ein dreiseitiges Glasprisma; ein jeder durch das Prisma gehende Lichtstrahl wird gebrochen oder von seinem Wege abgelenkt; und diese Ablenkung ist bei jeder Farbe eine andere. Beobachtet man auf diese Weise rein weisses Licht, z. B. das einer Kerzenflamme, so sieht man einen ununterbrochen farbigen Streifen, indem weisses Licht aus verschieden gefärbten Strahlen zusammengesetzt ist, in welche es durch das Prisma zerlegt wird. Man nennt ein solches farbiges Band ein Spectrum; man unterscheidet in demselben sieben Hauptfarben, die sogenannten Regenbogenfarben, welche auf der einen Seite mit Roth (den am wenigsten brechbaren Strahlen) anfangen und auf der anderen mit Violett (welche am stärksten abgelenkt werden) aufhören. Jedes rein weisse Licht giebt dasselbe ununterbrochene Spectrum (siehe Spectraltafel Nro. 1).

Lässt man dagegen das Licht einer der oben erwähnten gefärbten Flammen durch einen feinen Spalt auf das Prisma fallen, so findet man, dass dasselbe vom weissen Licht wesentlich verschieden ist, dass in demselben nur gewisse farbige Strahlen enthalten sind, und dass sein Spectrum nur aus einzelnen hellen Bändern oder Linien besteht. Das einfache Spectrum der gelben Natriumflamme enthält eine gelbe Linie (Nro. 5); das violette Licht des Kaliums wird durch das Prisma in zwei Farben zerlegt und giebt ein Spectrum, welches aus zwei Linien besteht, von welchen die eine im äussersten Roth, die andere im Violett liegt (Nro. 4). Jedes chemische Element giebt

ein Spectrum welches aus eigenthümlichen hellen Linien zusammengesetzt ist, deren Lage unveränderlich ist, und welche nur durch den besonderen einfachen Stoff und keinen andern erzeugt werden. Sind in einer Flamme Natrium- und Kaliumverbindungen zugleich vorhanden, so sind im Spectrum derselben neben der gelben Natriumlinie die beiden Kaliumverbindungen so deutlich sichtbar, als ob kein Natrium vorhanden wäre.

Das Instrument, welches zu diesen Beobachtungen gebraucht wird, nennt man Spectroskop (Fig. 56). Dasselbe besteht aus

Fig. 56.




einem Flintglasprisma *P*, welches auf einem Gestell von Eisen befestigt ist; die Röhre *A* ist an dem Ende, welches der Lichtquelle zugedreht ist, durch eine mit einem Spalt versehene Platte verschlossen, durch welchen die Lichtstrahlen eintreten und auf das Prisma fallen. Das durch die gebrochenen Strahlen erzeugte Spectrum beobachtet man durch ein Fernrohr *B*, um das Bild zu vergrössern. Vermittelst einer besonderen Vorrichtung kann man zwei verschiedene Spectra zu gleicher Zeit ins Gesichtsfeld bringen, um die Lage der verschiedenen Linien genau vergleichen zu können.

Die Vorzüge dieser neuen Methode der chemischen Analyse

beruhen nicht auf ihrer Einfachheit und der Leichtigkeit, mit der die Gegenwart irgend eines Elementes mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, sondern zugleich auch auf der ausserordentlichen Empfindlichkeit derselben, und ihre grosse Wichtigkeit für die Wissenschaft geht daraus hervor, dass sie, obgleich erst seit dem Jahre 1860 in Gebrauch, schon vier neue Elemente zu der Zahl der früher bekannten hinzugefügt hat.

Die Spectraltafel am Ende dieses Buches stellt die Spectra der Alkali- und Erdalkalimetalle dar, wie sie im Spectroskop erscheinen. Nro. 1 stellt das Sonnenspectrum vor; Nro. 2 das des Cäsiums; Nro. 3 das des Rubidiums und Nro. 4 das des Kaliums. Diese beiden letzteren Alkalimetalle wurden von Bunsen im Wasser der Dürkheimer Saline entdeckt, sind aber seitdem in vielen anderen Mineralquellen, in verschiedenen Mineralien, wie Glimmer und anderen Silicaten aufgefunden worden. In Pflanzenaschen, z. B. in der Asche der Runkelrüben, Kaffee, Taback, Reben, Eiche, ist Rubidium, aber kein Cäsium enthalten. Dieselben sind also in der Natur sehr verbreitet, kommen aber immer nur in kleiner Menge vor. Wie schon früher erwähnt, haben sie in ihren Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit mit Kalium, dass sie immer damit verwechselt wurden. Natriumverbindungen geben im Spectroskop eine scharf begrenzte, ausserordentlich glänzende gelbe Linie (Nro. 5). Diese Reaction ist die empfindlichste, welche die Chemie kennt, und es lässt sich mit derselben $^1/_{3000000}$ eines Milligrammes eines Natriumsalzes auffinden und dieselben sind so allgemein verbreitet, dass sie sich in jedem Sonnenstäubchen nachweisen lassen und dass alle Körper, welche wenige Minuten der Luft ausgesetzt sind, die Natriumreaction zeigen; und es ist dieses leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass zwei Drittel der Erdoberfläche von Salzwasser bedeckt sind, welches von den sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird, durch dessen Verdunstung kleine Salztheilchen in der Luft vertheilt und durch die Winde überall hingeführt werden. Das Lithiumspectrum Nro. 6 zeichnet sich durch eine prachtvoll rothe Linie aus, vermittelst der man $^1/_{9000000}$ eines Milligrammes mit Sicherheit nachweisen kann. Lithium war früher nur in vier ziemlich seltenen Mineralien aufgefunden worden. Die Spectralanalyse aber hat gezeigt, dass dieses Element sehr weit verbreitet ist und sowohl im Meerwasser, als fast allem Fluss- und Quellwasser, in vielen Mineralien, wie im Feldspath des Odenwaldes, in Meteorsteinen, im Taback und anderen Pflanzen, in der Milch

und im menschlichen Blute enthalten ist. Die Spectra der Erdalkalimetalle sind nicht so einfach, wie die der Alkalimetalle; namentlich ist das des Bariums ziemlich verwickelt; dagegen zeichnen sich die der zwei neu entdeckten Metalle Thallium und Indium durch grosse Einfachheit aus; das des ersteren enthält eine scharf begrenzte glänzend grüne Linie, welche kein anderer bekannter Körper zeigt, und deren Beobachtung zur Entdeckung dieses Metalles führte; und auf dieselbe Weise wurde das zuletzt entdeckte Element, das Indium, aufgefunden, als bei einer Untersuchung der Freiberger Zinkblende zwei bisher nicht bekannte blaue Linien sich im Spectroskop zeigten.

Ein Blick auf die Spectraltafel zeigt, dass keine der Linien eines Elementes von denen eines anderen bedeckt wird, und sind die verschiedenen Stoffe zusammen vorhanden, so tritt eine jede mit ihren eigenen Linien auf, aber nicht auf einmal, sondern nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit erscheint eine nach der anderen und verblasst allmälig, gerade wie Nebelbilder.

Nicht bloss die Körper, welche die Eigenschaft haben, die Flamme zu färben, geben charakteristische Spectra, sondern ein jedes Element, Metall oder Nichtmetall, es sei fest, flüssig oder gasförmig, giebt zu einer Temperatur erhitzt, wo sein Dampf glühend wird, ein aus bestimmten Linien bestehendes Spectrum. Die meisten Metalle erfordern dazu eine viel höhere Temperatur, als die der gewöhnlichen Gasflamme; um dieselbe hervorzubringen, lässt man elektrische Funken zwischen zwei Spitzen, welche aus dem betreffenden Metalle bestehen, überschlagen, wodurch eine kleine Menge desselben verflüchtigt und dabei so stark erhitzt wird, dass es das ihm eigenthümliche Licht ausgiebt. Auf diese Weise können alle Metalle, unter anderen Eisen, Platin, Silber und Gold, durch die eigenthümlichen, hellen Linien, aus denen ihr Spectrum besteht, erkannt werden. Die Spectra der permanenten Gase erhält man ebenfalls dadurch, dass man sie durch Ueberspringen von elektrischen Funken stark erhitzt. Lässt man den Funken durch Wasserstoff schlagen, so nimmt er eine hellrothe Farbe an und erzeugt ein Spectrum, welches aus einer glänzend rothen, einer grünen und einer blauen Linie besteht; in Stickstoff erscheint der Funken violett und giebt ein Spectrum, das eine grosse Menge von Linien enthält, von denen die violetten besonders glänzend sind.

Lässt man das weisse Sonnenlicht auf den Spalt des Spectroskops fallen, und beobachtet das Spectrum desselben, so findet man, dass dasselbe verschieden ist, sowohl von denen der Elemente, als von dem ununterbrochenen der leuchtenden Kerzenflamme, indem es dem letzteren ähnlich aus einem farbigen Streifen besteht, welcher aber von einer grossen Anzahl feiner dunkler Linien unterbrochen ist. Diese Linien sind unregelmässig durch das Farbenbild zerstreut, mehr oder weniger scharf begrenzt und von verschiedener Schwärze, treten aber immer auf die gleiche Weise und genau an derselben Stelle im Sonnenspectrum auf. Diese Linien wurden zuerst von Fraunhofer, dem bekannten Optiker, genauer untersucht und mit Buchstaben bezeichnet; sie werden nach ihm Fraunhofer'sche Linien genannt. Die wichtigsten derselben zeigt Nro. 1 der Spectraltafel. Derselbe fand, das die Spectra des Mondes und der Planeten (d. h. das reflectirte Sonnenlicht) genau dieselben Linien zeigen; dass dagegen in den Spectren der hellen Fixsterne dunkle Linien auftreten, welche im Sonnenspectrum nicht vorkommen, und er zog daraus den Schluss, dass die im letzteren auftretenden dunklen Linien irgendwie in der Sonne selbst erzeugt werden müssen. Fraunhofer machte auch eine andere sehr wichtige Beobachtung; er fand nämlich, dass die Natriumlinie genau dieselbe Lage hat, wie die Linie *D* im Sonnenspectrum.

Durch die Untersuchungen Kirchhoff's ist die Ursache dieser Uebereinstimmung aufgefunden worden; derselbe hat entdeckt, aus welchem Grunde das Sonnenspectrum dunkle Linien enthält und dadurch den Weg gebahnt, die chemische Zusammensetzung der Sonne und der Fixsterne zu ermitteln. Die Erklärung ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen.

Ein glühender fester oder flüssiger Körper, wie das Drummond'sche Kalklicht, eine leuchtende Kerzenflamme (welche feste Kohlentheilchen enthält) oder ein weissglühendes geschmolzenes Metall giebt ein ununterbrochenes gefärbtes Spectrum; ein zum Glühen erhitztes Gas dagegen erzeugt ein Spectrum, welches aus einzelnen hellen Linien besteht, und diese hellen Linien werden in dunkle verwandelt, wenn sich hinter dem glühenden Gase eine Lichtquelle befindet, welche eine intensive Leuchtkraft besitzt und für sich ein ununterbrochenes Spectrum giebt. Im Spectrum der Natriumflamme zeigt sich die charakteristische gelbe Linie; aber sobald man durch diese Flamme hindurch das Drummond'sche Kalklicht aufs Prisma fallen lässt, so erhält

man ein farbiges Spectrum, in welchem an dem Ort der hellen gelben Linie jetzt eine dunkle erscheint. Die gelbe Flamme hat alle die Lichtstrahlen zurückgehalten, welche dieselbe Brechbarkeit besitzen, wie die, welche sie selbst ausgiebt; das helle Spectrum wird daher an dieser Stelle abgeschwächt; es zeigt sich ein Schatten. Auf dieselbe Weise lässt sich das Spectrum eines jeden glühenden Gases umkehren, d. h. dessen helle Linien lassen sich in dunkle verwandeln, indem jeder gasförmige Körper die hellen Strahlen absorbirt, welche er selbst aussendet, mit anderen Worten, dass er undurchsichtig für solche Strahlen ist. Vergleicht man nun mit einem genauen Spectralapparate, welcher eine starke Vergrösserung zulässt, die hellen Linien gewisser Metalle mit den dunklen Sonnenlinien, so findet man, dass eine jede Metalllinie genau übereinstimmt in der Lage sowohl, als in Breite und Intensität mit einer der dunklen Sonnenlinien. Die gelbe Linie des Natriums wie, die Linie *D* des Sonnenspectrums lösen sich bei starker Vergrösserung in zwei feine dicht neben einander liegende Linien auf. Wird der Apparat nun so hergerichtet, dass beide Spectra zugleich eines über dem anderen in das Gesichtsfeld des Teleskops fallen, so findet man, dass die Doppellinie *D* genau die Fortsetzung der doppelten Natriumlinie bildet. Das Spectrum des Eisens besteht aus einer grossen Anzahl von Linien, von denen gegen achtzig genau untersucht sind, und für eine jede derselben hat sich das Nämliche ergeben wie für die des Natriums. An derselben Stelle, wo sich eine helle Eisenlinie befindet, hat das Sonnenspectrum eine dunkle Linie, je glänzender die erstere erscheint, um so schwärzer ist die letztere. Das Auftreten der Fraunhofer'schen Linien im Spectrum der Sonne ist nun sehr einfach zu deuten; dieselben werden dadurch hervorgerufen, dass die betreffenden Metalle im gasförmigen Zustande in der Sonnenatmosphäre enthalten sind; durch dieselbe hindurch dringt weisses Licht, welches von dem festen oder flüssigen weissglühenden Sonnenkörper ausgeht. Die glühenden Gase der Sonnenatmosphäre halten alle die Lichtstrahlen zurück, welche sie selbst aussenden, und das farbige Sonnenspectrum zeigt daher dunkle Linien oder Schatten. Sobald ein chemisches Element in der Atmosphäre der Sonne aufgefunden war, ergab sich von selbst, die Spectra anderer Metalle mit dem Sonnenspectrum zu vergleichen, und man hat auf diese Weise bis jetzt die Gegenwart von Eisen, Natrium, Magnesium, Calcium, Chrom, Nickel, Baryum, Kupfer, Zink und Wasserstoff in der Sonnenatmosphäre nach-

gewiesen und zwar mit dem Grade von Gewissheit, den man überhaupt in irgend einem Probleme der Naturwissenschaft erreichen kann.

Durch die Spectralanalyse hat man weiter noch gefunden, dass die Metallatmosphäre der Sonne wiederum von einer Wasserstoffhülle umgeben ist und dass in beiden Schichten fortwährend die heftigsten Bewegungen stattfinden, und glühender Wasserstoff und Metalldämpfe Tausende von Meilen emporgeschleudert werden und so die unter dem Namen der Protuberanzen bekannten flammenähnlichen Auswüchse am Sonnenrand erzeugen.

Auf demselben Wege lässt sich die chemische Zusammensetzung der Fixsternatmosphäre ermitteln, nur sind die experimentellen Schwierigkeiten hier viel grösser und die bis jetzt erlangten Ergebnisse noch unvollständig und zum Theil nicht ganz sicher. Die dunklen Linien in den Fixsternspectren sind sowohl von denen der Sonne als auch unter sich verschieden, und folglich sind wir zum Schluss berechtigt, dass die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre der verschiedenen Fixsterne nicht dieselbe ist. Nur einige der hellsten Fixsterne sind genauer untersucht; unter diesen enthält der Aldebaran (im Sternbilde des Stieres) Wasserstoff, Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen, Tellur, Antimon, Wismuth und Quecksilber; im glänzenden Sirius hat man dagegen bis jetzt nur Wasserstoff, Natrium und Magnesium mit Sicherheit aufgefunden.

Eine höchst merkwürdige Beobachtung wurde in der neuesten Zeit gemacht; am 15. Mai 1866 erschien plötzlich im Sternbilde der nördlichen Krone ein neuer Stern der dritten Grösse. Das Spectrum desselben wurde von Huggins und Miller in London, denen wir überhaupt unsere Kenntnisse über die chemische Natur der Fixsterne verdanken, genau untersucht; dieselben fanden, dass dasselbe aus zwei Spectren bestand; das Hauptspectrum war wie das der Sonne ein farbiger Streifen mit dunklen Linien, und das zweite bestand aus drei hellen Linien, welche mit denen des Wasserstoffs übereinstimmten. Dieser neue Stern hatte hiernach eine sehr eigenthümliche physikalische Beschaffenheit; wie die Sonne musste er aus einem festen oder flüssigen Kerne, der von einer Gasatmosphäre umgeben ist, bestehen, und ausserdem hatte ein plötzlicher Ausbruch eines brennenden Gases, höchst wahrscheinlich Wasserstoff, stattgefunden.

Das Licht dieses Sternes nahm sehr schnell ab, so dass er am 24. Mai nur noch mit dem Fernrohr sichtbar war; hierbei verschwanden die hellen Linien, aber das andere Spectrum

blieb. Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen wir annehmen, dass durch eine heftige Umwälzung in diesem Himmelskörper sich plötzlich eine bedeutende Menge Wasserstoff entwickelte, dass derselbe sich entzündete und die ganze Masse des Sternes aufs Heftigste erhitzte; aber sobald dieses Gas verbrannt war, trat Abkühlung ein, und der Stern erblich.

Ausser Planeten und Fixsternen beobachtet man am Himmel die sogenannten Nebelflecke, welche die Astronomen in zwei Gruppen bringen; die einen lösen sich bei starker Vergrösserung gerade wie die Milchstrasse in einzelne Sternhaufen auf; die anderen, welche planetarische Nebel genannt werden, lassen nichts Ungleichartiges in sich erkennen, und ihre Spectra bestehen aus drei hellen Linien, worunter eine dem Wasserstoff und die zweite dem Stickstoff angehört; die Ursache der dritten, die in einigen fehlt, ist noch nicht ermittelt. Dieselben bestehen demnach aus glühender gasförmiger Materie und befinden sich in demselben Zustande, in dem nach der allgemein angenommenen Ansicht unser Sonnensystem sich einmal befunden haben muss. Auch einige Kometen sind durch das Spectroskop untersucht worden; die Kerne derselben zeigen ein aus hellen Linien gebildetes Spectrum und bestehen demnach aus glühenden Gasen.

Erst seit 1859 ist die Spectralanalyse in die Wissenschaft eingeführt; wir dürfen demnach, wenn wir auf die bis jetzt schon gewonnenen Resultate zurückblicken, erwarten, dass ihre weitere Ausbildung und Vervollkommnung uns noch grosse Entdeckungen bringen wird.

# CHEMIE

DER

# KOHLENSTOFF-VERBINDUNGEN

ODER

# ORGANISCHE CHEMIE.

---

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen wird auch organische Chemie genannt, weil alle aus dem Thierreiche und Pflanzenreiche abstammenden Stoffe Kohlenstoff enthalten, und dieselben die Hauptquelle sind, um andere Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Man betrachtet dieselben für sich gesondert, weil ihre Anzahl eine ausserordentlich grosse ist, und dieselben häufig eine viel verwickeltere Constitution besitzen, als die einfacheren Verbindungen des Mineralreiches; und nicht etwa weil, wie man früher annahm, die Entstehung der organischen Verbindungen nach anderen Gesetzen stattfände, als die der unorganischen Körper. Gewisse organische Substanzen unterscheiden sich allerdings wesentlich durch ihre Structur von allen anderen Verbindungen; man nennt dieselben organisirt. Die einfache Zelle, der Keim der lebenden Organismen zeigt diese organisirte Structur, welche immer ein Product des lebenden Thier- und Pflanzenkörpers ist und nicht künstlich aus den Elementen aufgebaut werden kann; krystallisirte oder flüssige organische Verbindungen sind dagegen schon in so grosser Anzahl im Laboratorium durch Synthese dargestellt worden, dass es keinem Zweifel unterliegt, dass alle derselben sich künstlich erzeugen lassen. Die Kohlenstoffverbindungen zeigen mehrere

Eigenthümlichkeiten; vor Allem zeichnen sie sich durch ihre ausserordentliche Anzahl aus, welche grösser ist als die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammen, und dieselbe wird täglich durch neu entdeckte vermehrt; ferner enthalten die meisten, namentlich alle natürlich vorkommenden neben Kohlenstoff nur ein oder mehrere der folgenden Elemente: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und dabei ist die Zahl der in einem Molecül enthaltenen Atome häufig eine sehr grosse; so enthält Zucker 45 und Stearin 173 Atome.

Der Grund hiervon liegt darin, dass die Kohlenstoffatome die Eigenschaft, sich mit sich selbst zu verbinden, in einem viel höheren Grade besitzen, als die irgend eines anderen Elementes, und Gruppen bilden, welche sich wie ein chemisches Ganze verhalten.

Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element; die einfachste Verbindung desselben ist das Sumpfgas, $CH_4$. Die vier darin enthaltenen Wasserstoffatome können durch andere Elemente ersetzt werden; durch Substitution des einwerthigen Chlors für Wasserstoff erhält man die folgenden Substitutionsproducte:



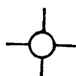
$$CH_4,\ CH_3Cl,\ CH_2Cl_2,\ CH_3Cl_3,\ CCl_4.$$

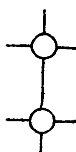
Die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms können aber auch durch zweiwerthige Elemente gesättigt werden, wie im Kohlendioxid, $CO_2$, oder Schwefelkohlenstoff, $CS_2$, oder durch ein dreiwerthiges und ein einwerthiges, wie in der Blausäure, CNH, u. s. w.

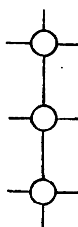
Verbinden sich zwei vierwerthige Kohlenstoffatome mit einander, so ist der einfachste Fall der, dass eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine des zweiten sättigt und eine aus 2 Atomen bestehende Gruppe bildet, in welcher noch sechs Verbindungseinheiten frei sind, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, $C_2H_6$, bilden, von dem sich wie vom Sumpfgas eine Reihe von Verbindungen ableitet, welche alle die sechswerthige Gruppe $C_2$ enthalten. Vereinigen sich auf dieselbe Weise drei Kohlenstoffatome, so sättigen sich von den darin enthaltenen Verbindungseinheiten vier gegenseitig, und die acht übrigen geben mit Wasserstoff gesättigt die Verbindung $C_3H_8$.

Die folgende graphische Darstellung dieser Atomgruppen wird die Weise ihrer Bildung noch deutlicher machen:

C vierwerthig $C_2$ sechswerthig $C_3$ achtwerthig







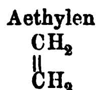
Treten vier Kohlenstoffatome in Verbindung, so bleiben 10 Verbindungseinheiten frei, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff $C_4H_{10}$, geben u. s. w. Wie man sieht, unterscheidet sich ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vom vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von $CH_2$, und in der That kann man, vom untersten Glied anfangend, durch Hinzufügung von $CH_2$ diese homologe Reihe synthetisch aufbauen, und da sich das unterste Glied aus seinen Elementen zusammensetzen lässt, kann man kohlenstoffreiche organische Körper künstlich im Laboratorium darstellen.

Mit dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, die die allgemeine Formel $C_nH_{2n+2}$ haben, laufen andere Reihen parallel, welche weniger Wasserstoff enthalten; durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entsteht die Reihe $C_nH_{2n}$ und durch weiteren Austritt von zwei Atomen die Reihe $C_nH_{2n-2}$:

| $C_nH_{2n+2}$ | $C_nH_{2n}$ | $C_nH_{2n-2}$ |
|---|---|---|
| $CH_4$ Methan | — | — |
| $C_2H_6$ Aethan | $C_2H_4$ Aethylen | $C_2H_2$ Acetylen |
| $C_3H_8$ Propan | $C_3H_6$ Propylen | $C_3H_4$ Allylen |
| $C_4H_{10}$ Butan | $C_4H_8$ Butylen | $C_4H_6$ Crotónylen |
| u. s. w. | u. s. w. | u. s. w. |

In den zwei letzteren Gruppen müssen die Kohlenstoffatome, von welchen Wasserstoff weggenommen wurde, sich den so frei gewordenen Verbindungseinheiten vereinigt haben:

Aethylen Propylen Acetylen

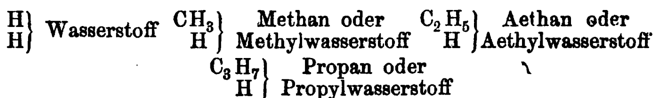






## Kohlenstoffhaltige Radicale.

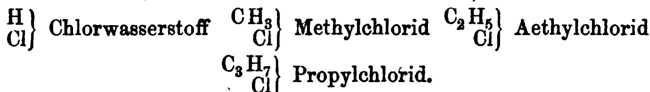
In einem jeden Kohlenwasserstoff lassen sich ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder zusammengesetzte Radicale vertreten, und ein jeder derselben bildet den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Als einfachsten Fall haben wir hier, dass 1 Atom Wasserstoff ersetzt wird; alle so erhaltenen Verbindungen enthalten eine gemeinschaftliche Atomgruppe oder ein Radical, welches 1 Atom Wasserstoff weniger enthält als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, welchen man daher als die Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals betrachten kann, oder als ein Molecül Wasserstoff, in welchem 1 Atom durch eine einwerthige Gruppe ersetzt ist, z. B.:



$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ Wasserstoff $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}$ Methan oder Methylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Aethan oder Aethylwasserstoff

$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$ Propan oder Propylwasserstoff

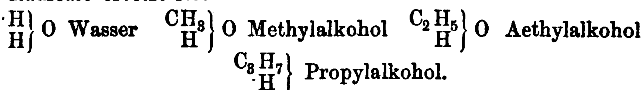
Tritt Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, so erhält man:



$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Methylchlorid $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Aethylchlorid

$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Propylchlorid.

Statt Chlor kann man auch die Gruppe HO, das Hydroxyl, einführen und erhält so eine Reihe wichtiger Verbindungen, welche Alkohole genannt werden, und welche man als Wasser auffassen kann, in welchem Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt ist:



$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$ Wasser $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ Methylalkohol $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ Aethylalkohol

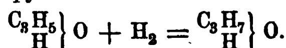
$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$ Propylalkohol.

Dadurch, dass andere Elemente oder einwerthige Radicale Wasserstoff vertreten, erhält man eine grosse Reihe von Verbindungen, welche gewisse allgemeine Eigenschaften besitzen, die dadurch bedingt sind, dass sie dasselbe gemeinschaftliche Radical enthalten.

Aehnliche Verbindungen, wie diese, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der zwei anderen Reihen ab, wie:

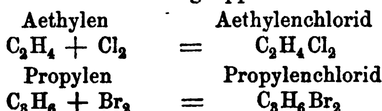
$C_3H_6$ Propylen $C_3H_5Cl$ Allylchlorid $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Allylalkohol

Alle Körper, indem ein Theil der Kohlenstoffatome mit einander durch mehr als eine Verbindungseinheit vereinigt sind, haben die Eigenschaft mit einander gemein, dass sie leicht in Verbindungen übergehen, in welchen die Kohlenstoffatome nur einfach gebunden sind. So vereinigt sich Acetylen mit Wasserstoff zu Aethylen, welches durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Aethan übergeht. Allylalkohol geht durch Addition von Wasserstoff in Propylalkohol über:



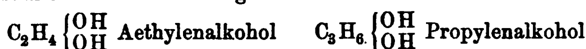
$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Noch leichter als mit Wasserstoff vereinigen sich diese Körper mit den Elementen der Chlorgruppe:



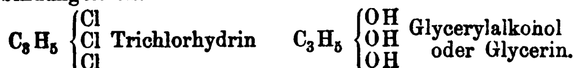
| Aethylen | | Aethylenchlorid |
|---|---|---|
| $C_2H_4 + Cl_2$ | = | $C_2H_4Cl_2$ |
| Propylen | | Propylenchlorid |
| $C_3H_6 + Br_2$ | = | $C_3H_6Br_2$ |

In diesen so erhaltenen Verbindungen lässt sich Chlor, Brom u. s. w. durch andere Elemente oder Radicale ersetzen; die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zeigen hiernach das Verhalten von zweiwerthigen Radicalen:



$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Aethylenalkohol $C_3H_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Propylenalkohol

In anderen organischen Verbindungen hat man drei- und mehrwerthige Radicale aufzunehmen; das Glyceryl, $\overset{III}{C_3H_5}$, enthält 3 Atome Wasserstoff weniger als der Propylwasserstoff und ist daher ein dreiwerthiges Radical, welches in den folgenden Verbindungen enthalten ist:



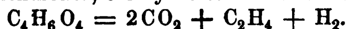
$C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Trichlorhydrin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Glycerylalkohol oder Glycerin.

Die kohlenstoffhaltigen Radicale sind ebensowenig wie die unorganischen Radicale enger geschlossene, unveränderliche Atomgruppen, sondern dieselben können mannigfache Veränderungen erleiden. Bei vielen derselben bleibt die Kohlenstoffgruppe unangegriffen, aber aus einem einwerthigen Radicale wird ein zwei- oder mehrwerthiges; so geht Aethylalkohol, eine Verbindung des einwerthigen Aethyls, durch Wasserentziehung in das zweiwerthige Aethylen über:



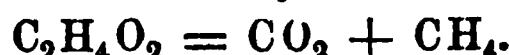
$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

In anderen Fällen geht aber die Zersetzung weiter, die Kohlenstoffgruppe selbst spaltet sich in zwei oder mehrere Bruchstücke. So zerfällt z. B. die Bernsteinsäure durch Elektrolyse in Kohlendioxid, Aethylen und Wasserstoff:



$$C_4H_6O_4 = 2CO_2 + C_2H_4 + H_2.$$

Wird ein essigsaures Salz mit einem Alkali erhitzt, so bildet sich Kohlendioxid und Methylwasserstoff:



$$C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4.$$

Während bei diesen Veränderungen kohlenstoffhaltige Radicale in mehrere gespalten werden, kann man umgekehrt durch Zusammenlagerung zweier kohlenstoffhaltiger Radicale Körper erhalten, welche sich wie Verbindungen eines einzigen Radiçals verhalten. Man kann z. B. im Sumpfgas 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe Methyl ersetzen und erhält auf diese Weise Aethylwasserstoff; ersetzt man in diesem wiederum Wasserstoff durch Aethyl, so erhält man Butylwasserstoff, $C_4H_{10}$, u. s. w.

Das Chlor des Methylchlorids kann durch Cyan, CN, vertreten werden; aber diese Verbindung, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$, verhält sich nicht mehr wie eine Methylverbindung, sondern die 2 Kohlenstoffatome sind darin gerade so aneinandergelagert wie in den Aethylverbindungen, und es lässt sich dieser Körper auch leicht in andere Aethylverbindungen überführen.

Durch solche Metamorphosen ist es möglich, aus Verbindungen, welche nur ein Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten, kohlenstoffreichere Körper künstlich aufzubauen.

Alle Körper, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten, bilden eine grosse Gruppe, welcher man den Namen die Fettkörper gegeben hat, weil die sogenannten fetten Säuren, die fertig gebildet in den meisten Thier- und Pflanzenfetten vorkommen, die am längsten bekannte homologe Reihe dieser Gruppe bilden. Charakteristisch für die hierhergehörigen Verbindungen ist, dass bei ihnen chemische Umsetzungen durch Substitution stattfinden, d. h., dass einzelne Atome oder Radicale austreten und andere ihre Stelle einnehmen.

Eine zweite Gruppe umfasst die sich davon ableitenden wasserstoffärmeren Verbindungen, die, wie schon erwähnt, die Eigenthümlichkeit haben, sich direct mit Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden und also durch Addition in Verbindungen, die zur ersten Gruppe gehören, übergehen. Wegen

dieser Eigenschaft werden diese Körper auch ungesättigte Verbindungen genannt.

Es giebt aber ausserdem noch eine sehr grosse Zahl von Kohlenstoffverbindungen, welche verhältnissmässig viel reicher an Kohlenstoff sind, als die Fettkörper, sich aber den letzteren dadurch ähnlich verhalten, dass sie ebenfalls vorzugsweise Additionsproducte bilden. Man nennt dieselben kohlenstoffreichere Substanzen. In denselben sind, wie wir später sehen werden, die Kohlenstoffatome ringförmig vereinigt. Hierher gehört z. B. das Benzol, $C_6H_6$, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs 18 mit einander und die übrigen 6 mit Wasserstoff verbunden sind.

Alle Kohlenwasserstoffe enthalten eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen; es ist dies eine Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes. Hieraus folgt weiter, dass die Summe der Atome von ein- und dreiwerthigen Elementen, welche in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung enthalten sind, ebenfalls eine gerade Zahl sein muss.

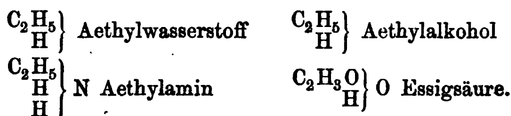
## Empirische und rationelle Formeln.

Die Formel, durch welche man eine Verbindung darstellt, drückt die Moleculargrösse derselben aus. Auf einfachste Weise geschieht dies, dass man die Atomzeichen und deren Zahl neben einander schreibt, z. B.:

$C_2H_6$ Aethylwasserstoff
$C_2H_6O$ Aethylalkohol
$C_2H_7N$ Aethylamin
$C_2H_4O_2$ Essigsäure.

Man nennt solche Formeln empirische Formeln. Bei der ausserordentlichen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen aber, bei welchen ausserdem noch so viele Fälle von Isomerie vorkommen, d. h. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, ist es nothwendig, sich neben den empirischen Formeln noch anderer zu bedienen, welche man rationelle Formeln nennt, und welche dazu dienen sollen, uns eine Vorstellung von der chemischen Natur des Körpers zu geben, und welche uns zeigen, in welcher Beziehung die Verbin-

dung zu anderen Körpern steht. Man kann z. B. die oben angeführten Verbindungen durch folgende rationelle Formeln wiedergeben:



Dieselben zeigen, dass in den drei ersten Verbindungen die gemeinschaftliche Gruppe $C_2H_5$ enthalten ist; dass dieselbe einwerthig ist, dass der Alkohol sich von Wasser auf die Weise ableitet, dass Wasserstoff darin durch Aethyl ersetzt ist, dass das Aethylamin eine dem Ammoniak ähnliche Constitution besitzt u. s. w. Die Formel für Essigsäure zeigt, dass dieselbe sich von Alkohol dadurch unterscheidet, dass 2 Wasserstoffatome des Aethyls durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, dass dieselbe eine einbasische Säure ist u s. w.

Diese Formeln drücken aber nicht alle Beziehungen der Körper aus, welche sie darstellen, und daher ist man öfters genöthigt, diese rationellen Formeln noch weiter aufzulösen, um zu zeigen, wie die verschiedenen Elemente und Atomgruppen an jedes Kohlenstoffatom gelagert sind, und muss die Kohlenstoffatome deshalb in einzelne Gruppen auflösen. Die Formel für Essigsäure wird in diesem Falle:



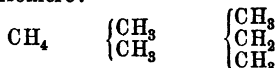
und dieselbe drückt aus, dass die Essigsäure zwei mit einander verbundene Atome Kohlenstoff enthält (was durch die Klammer { angedeutet wird), dass das eine Atom mit 3 Atomen Wasserstoff und das andere mit 1 Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs und dem einwerthigen Radical HO verbunden ist. Im Folgenden werden wir uns je nach Umständen empirischer Formeln sowohl als verschiedener rationeller bedienen; dieselben sollen nicht ausdrücken, wie die Atome zu einem Molecül wirklich zusammengelagert sind, sondern sie sollen nur ein klares Bild von dem chemischen Verhalten des betreffenden Körpers geben.

## Isomerie.

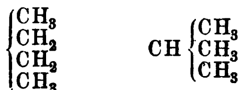
Kohlenstoffverbindungen, welche bei gleicher procentiger Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische

Eigenschaften besitzen, nennt man **isomer**. Die **Isomerie** solcher Körper kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein.

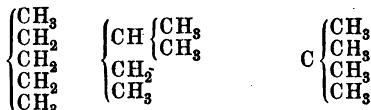
1. **Isomerie im engeren Sinne.** Die hierhergehörigen Verbindungen enthalten im Molecül die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einander verbunden. Bei den Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_nH_{2n+2}$ können Fälle von Isomerie nur dadurch bedingt sein, dass die Kohlenstoffatome auf verschiedene Weise aneinandergelagert sind; die drei ersten Glieder haben keine Isomere:



Das 4. Glied $C_4H_{10}$ leitet sich vom 3. dadurch ab, dass in dem letzteren 1 Atom Wasserstoff durch die Gruppe $CH_3$ ersetzt wird; diese Ersetzung kann nun entweder an einem Kohlenstoffatome, welches am Ende der Kette liegt, stattfinden oder an dem mittleren Kohlenstoffatome und man erhält so die Isomeren:



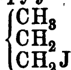
Vom nächsten Gliede sind drei Isomere möglich:



Bei den höheren Gliedern der Reihe steigt die Zahl der möglichen Isomerien sehr rasch.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich die Verbindungen aus der Fettkörpergruppe dadurch ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind; je nachdem nun diese Ersetzung an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfindet, ergeben sich eine grosse Anzahl von Isomerien, von welchen einige einfache Fälle durch nachstehende Formeln erläutert sind:

Propyljodid



Isopropyljodid



| Normaler Butylalkohol | Secundärer Butylalkohol | Gährungs-Butylalkohol | Tertiärer Butylalkohol |
|---|---|---|---|
| $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2\,OH \end{array}\right.$ | $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH\,OH \\ CH_3 \end{array}\right.$ | $\left\{\begin{array}{l} CH \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right. \\ CH_2\,OH \end{array}\right.$ | $C \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{array}\right.$ |

| Aethylenchlorid | Aethylidenchlorid |
|---|---|
| $\left\{\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH_2\,Cl \end{array}\right.$ | $\left\{\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ CH_3 \end{array}\right.$ |

Bei ungesättigten Verbindungen wird die Anzahl der möglichen Isomerien noch dadurch grösser, dass Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen können.

Die Isomerien der aromatischen Substanzen beruhen auf denselben Ursachen wie die der Fettkörper.

2. Polymerie. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Moleculargewichte besitzen, nennt man polymer; so kennt man eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, welche auf je 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff enthalten:

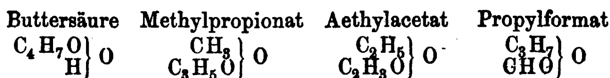
Aethylen . . . $C_2H_4$
Propylen . . . $C_3H_6$
Butylen . . . $C_4H_8$
Amylen . . . $C_5H_{10}$
u. s. w

Ebenfalls polymer sind:

Aldehyd . . . . $C_2H_4O$
Metaldehyd . . . $C_4H_8O_2$
Paraldehyd . . . $C_6H_{12}O_3$.

3. Metamerie. Körper von gleicher proncentiger Zusammensetzung und demselben Moleculargewicht können auch dadurch entstehen, dass verschiedene kohlenstoffhaltige Radicale durch mehrwerthige Elemente zusammengehalten werden; die hierher gehörigen Fälle sind ausserordentlich zahlreich. Als Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

| Propylamin | Aethylmethylamin | Trimethylamin |
|---|---|---|
| $N \left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ H \\ H \end{array}\right.$ | $N \left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C\,H_3 \\ H \end{array}\right.$ | $N \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right.$ |
| Dipropyläther | Methyl-Amyläther | Aethyl-Butyläther |
| $O \left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{array}\right.$ | $O \left\{\begin{array}{l} C\,H_3 \\ C_5H_{11} \end{array}\right.$ | $O \left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_4H_9 \end{array}\right.$ |

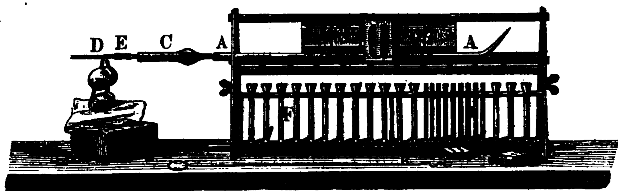


| Buttersäure | Methylpropionat | Aethylacetat | Propylformat |
|---|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\} O$ | $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_5O \end{matrix}\right\} O$ | $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$ | $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ CHO \end{matrix}\right\} O$ |

## Organische Elementaranalyse.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und sind brennbar; ist hinreichend Sauerstoff vorhanden, so verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlendioxid und der Wasserstoff zu Wasser; dies ist immer der Fall, wenn ein kohlenstoffhaltiger Körper mit einem Ueberschuss von glühendem Kupferoxid zusammenkommt, und hierauf ist die Methode begründet, deren man sich bedient, um die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer organischen Verbindung zu ermitteln. Man benutzt zu dieser Verbrennungsanalyse 50 bis 60 Centimeter lange Röhren von schwer schmelzbarem Kaliglase, welche am einen Ende offen und am anderen zu einer feinen Spitze ausgezogen sind. Ist die zu analysirende Substanz ein fester Körper, so füllt man erst ein Viertel der Röhre mit vollkommen trocknem, frisch geglühtem Kupferoxid, bringt dann die genau gewogene Substanz (ungefähr 0,3 Gramm) hinzu und mischt dieselbe so

Fig. 57.




innig als möglich mit dem Oxid vermittelst eines Messingdrahtes, welcher am Ende korkzieherförmig gewunden ist (Fig. 57 *B*); die Röhre wird dann mit Kupferoxid vollgefüllt und durch einen gut schliessenden Kork mit der Röhre *C* verbunden. Dasselbe besteht aus einer Kugelröhre, welche mit Stückchen von scharf getrocknetem porösen Calciumchlorid angefüllt ist. Alles Wasser und aller Wasserdampf wird in dieser

Röhre vollständig zurückgehalten, während das Kohlendioxid unabsorbirt durchgeht; dasselbe fängt man in dem Kugelapparate *D* auf, welcher concentrirte Kalilauge enthält, und welcher durch eine gut schliessende Kautschukröhre mit dem Calciumchloridrohr verbunden ist. Beide Apparate werden vorher genau gewogen.

Die Verbrennungsröhre *A* wird dann in einen langen Ofen gebracht, welcher mit Holzkohle oder Gas geheizt wird. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Röhre, und, sobald das Kupferoxid glüht, erwärmt man allmälig den Theil der Röhre, in welchem die Substanz mit dem Oxide gemischt enthalten ist, bis dieselbe nach und nach zum Glühen kommt und eine langsame Verbrennung stattfindet; das Ende derselben erkennt man daran, dass keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, sondern die Kalilauge anfängt zurückzusteigen, indem sie das Kohlendioxid absorbirt. Die Spitze der Verbrennungsröhre wird jetzt abgebrochen und vermittelst einer am Kaliapparate befestigten Kautschukröhre Luft durch die Röhre gesaugt, um alles Wasser und Kohlendioxid in die Absorptionsröhren zu bringen. Der Versuch ist nun beendet; man hat nur den Kaliapparat und die Calciumchloridröhre wieder zu wägen, um die Gewichte des gebildeten Kohlendioxids und Wassers zu finden, aus welchen man leicht berechnen kann, wieviel Kohlenstoff und Wasserstoff die Substanz enthielt.

Flüssigkeiten wiegt man in zugeschmolzenen Glaskugeln ab, bringt in die Röhre etwas Kupferoxid, dann das Kügelchen, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen hat, füllt die Röhre mit Kupferoxid voll und leitet die Verbrennung wie vorher. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so bringt man in den vorderen Theil der Röhre Kupferdrehspäne, um die Oxide des Stickstoffs, welche bei der Verbrennung entstehen, zu zersetzen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden dieselben von der Kalilauge absorbirt werden, und die Bestimmung des Kohlenstoffs würde zu hoch ausfallen.

Bestimmung des Stickstoffs. — Organische Körper, welche Stickstoff enthalten, geben, wenn sie mit Aetzkali oder Aetznatron erhitzt werden, allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man etwas Ei-

weiss oder Käse mit Aetzkali zusammen erhitzt. Um die Menge des Stickstoffs zu bestimmen, glüht man eine gewogene Menge des Körpers in einer Glasröhre mit Natronkalk (einem innigen Gemische von Aetznatron und Aetzkalk) fängt das Ammoniak in verdünnter Salzsäure auf und verwandelt das so gebildete Ammoniumchlorid in das unlösliche Platindoppelsalz, welches man trocknet und wägt. 100 Gewichtstheile dieser Verbindung enthalten 6,27 Theile Stickstoff. Viele künstlich dargestellte organische Verbindungen enthalten den Stickstoff als Oxid, und in diesem Falle ist diese Methode unbrauchbar, weil die Oxide des Stickstoffs mit Alkalien geglüht nicht vollständig in Ammoniak verwandelt werden. Um den Stickstoff in solchen Verbindungen zu bestimmen, erhitzt man dieselben in einer Röhre mit Quecksilberoxid und Kupferspänen und fängt die Gase, welche aus einem Gemische von Kohlendioxid und reinem Stickstoffgas bestehen, in einer graduirten weiten Glasröhre auf, das Kohlendioxid lässt man durch Aetzkali absorbiren, bestimmt das Volum des Stickstoffs und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck dessen Gewicht.

Verbinduugen, welche Chlor (Brom und Jod) enthalten, werden in einer Glasröhre mit reinem Aetzkalk geglüht, wobei Calciumchlorid entsteht. Den Inhalt der Röhre löst man in verdünnter Salpetersäure auf, fällt daraus mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid, welches nach dem Trocknen gewogen wird. Um Schwefel und Phosphor zu bestimmen, wird der betreffende Körper mit einem Gemische von Salpeter und Soda erhitzt und die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure durch bekannte Methoden bestimmt.

Der Sauerstoff kann nicht direct bestimmt werden; man findet die Menge desselben dadurch, dass man alle sonstigen Bestandtheile der Verbindung genau ermittelt und das Gewicht derselben vom Gewicht der analysirten Substanz abzieht; der Unterschied giebt das Gewicht des Sauerstoffs.

## Ermittelung der Molecularformel.

Um die Ergebnisse verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die gefundene Zahl auf 100 Gewichtstheile Substanz. So gab eine Verbrennung der Essigsäure für 0,395 Gramm Substanz 0,580 Gr. Kohlendioxid und 0,235 Gr. Wasser; die Essigsäure enthält also in 100 Theilen:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 40,0 | |
| Wasserstoff . . . | 6,6 | |
| Sauerstoff . . . | 53,4 | (durch Differenz) |
| | 100,0. | |

Theilt man diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so findet man, in welchem Verhältnisse die Anzahl der Atome der Elemente in der Essigsäure enthalten sind:

$$\frac{40}{12} = 3,3 \qquad \frac{6,6}{1} = 6,6 \qquad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Die Essigsäure enthält demnach eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen und doppelt so viel Atome Wasserstoff, und die einfachste Formel für diese Verbindung ist daher $CH_2O$.

Ob aber dieselbe oder ein Vielfaches die Molecularformel der Essigsäure ist, darüber kann uns die Analyse keinen Aufschluss geben. Um dieses zu entscheiden, muss man andere Hilfsmittel zu Rathe ziehen, namentlich das chemische Verhalten des Körpers. Hat man es, wie in diesem Falle, mit einer Säure zu thun, so ist vor allem zu finden, ob dieselbe ein- oder mehrbasisch ist. Die Essigsäure ist einbasisch; dieselbe bildet nur eine Reihe von Salzen, und es ist deshalb nur erforderlich, die Menge vom Metall, welche in einem wasserfreien Salze der Essigsäure enthalten ist, zu bestimmen, um das Moleculargewicht zu finden. Die Silbersalze eignen sich am besten hierzu, da dieselben leicht rein zu erhalten sind und gewöhnlich ohne Wassergehalt krystallisiren.

100 Thle. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,68 Thle. reines Silber; das Moleculargewicht dieses Salzes ist daher:

$$\frac{100 \times 108}{64,68} = 167,$$

und da dasselbe Essigsäure ist, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Silber ersetzt ist, so ist das Moleculargewicht der Säure:

$$(167 - 108) + 1 = 60,$$

und hieraus ergiebt sich die Molecularformel $C_2H_4O_2$:

$$\begin{aligned} C_2 &= 24 \\ H_2 &= \ \ 4 \\ O_2 &= 32 \\ &\overline{\ 60\ } \end{aligned}$$

Viele organische Verbindungen sind Basen, welche analog dem Ammoniak sich direct mit Säuren verbinden und ebenso Platindoppelsalze bilden. Dadurch, dass man in diesen Salzen die Menge der Chlorwasserstoffsäure oder des Platins ermittelt, lässt sich ebenfalls leicht das Moleculargewicht der Verbindung feststellen.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen sind weder Säuren noch Basen, und in vielen Fällen ist es nicht leicht, die Grösse des Moleculargewichtes zu ermitteln, besonders wenn der betreffende Körper weder flüchtig ist, noch bestimmte Verbindungen eingeht, und nur ein genaues Studium der chemischen Metamorphosen kann hier zum Ziele führen. Die Moleculargrösse von Körpern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, kann dagegen auf sehr einfache Weise gefunden werden; man hat nur die Dampfdichte der Verbindung zu bestimmen, d. h. wieviel mal schwerer als Wasserstoff der Dampf des Körpers ist, da bei allen organischen Verbindungen der Satz gilt, dass das Moleculargewicht derselben im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie 2 Gewichtstheile Wasserstoff.

Die Dampfdichte der Essigsäure wurde durch den Versuch bestimmt und gleich 30,07 gefunden, das Molecül der Essigsäure wiegt daher 30,07 × 2 = 60,14 eine Zahl, welche mit der, welche wir aus chemischen Betrachtungen abgeleitet haben, vollkommen übereinstimmt. Die Verbrennungsanalyse gab als einfachste Formel für Acetal $C_8H_7O$; dieselbe enthält eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen; die richtige Formel muss daher ein Vielfaches derselben mit einer geraden Zahl sein; nun wurde die Dampfdichte des Acetal zu 59,8 gefunden und folglich das Moleculargewicht = 2 × 59,8 = 119,6. Die Formel $C_6H_{14}O_2$ giebt das Moleculargewicht 118, eine Zahl, welche hinlänglich genau mit der Versuchszahl übereinstimmt, da bei solchen Bestimmungen kleine Fehler nicht zu vermeiden sind, welche indessen innerhalb gewisser Grenzen liegen und den Werth dieser Methode nicht beeinträchtigen.

---

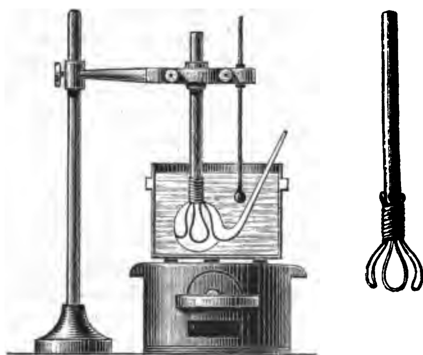
## Bestimmung der Dampfdichte.

Um die Dampfdichte eines Körpers zu bestimmen, kann man nach zwei verschiedenen Methoden verfahren. Man er-

mittelt entweder das Gewicht eines bestimmten Volums des Dampfes, oder man findet das Volum welches ein gegebenes Gewicht des Dampfes einnimmt.

Für die erste Methode gebraucht man leichte Glasballons, deren Rauminhalt 200 bis 300 CC. beträgt und deren Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Der mit trockner Luft gefüllte Ballon wird gewogen und die Temperatur während des Wägens beobachtet; dann füllt man in denselben eine kleine Menge (5 bis 10 Gramme) der Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, taucht ihn in ein Oel- oder Paraffinbad, Fig. 58, und erhitzt dasselbe, bis die Temperatur auf wenig-

Fig. 58.



stens 30° über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist. Der Dampf der kochenden Flüssigkeit treibt die Luft vollständig aus, und sobald kein Dampf mehr ausströmt, schmilzt man die Spitze mit der Löthrohrflamme zu, nimmt den Ballon heraus, reinigt ihn und wägt ihn nach dem Erkalten. Die Temperatur des Bades beim Zuschmelzen muss ebenfalls genau abgelesen werden. Um den Rauminhalt des Ballons zu finden bringt man die Spitze desselben unter Quecksilber und bricht sie ab; das Quecksilber steigt in das luftleere Gefäss und füllt es vollständig an. Darauf leert man es in ein graduirtes Gefäss und bestimmt sein Volum. Aus den Versuchszahlen wird die Dampfdichte auf folgende Weise berechnet. Die angewandte Substanz sei z. B. der Kohlenwasserstoff $C_6H_{14}$.

| | | |
|---|---|---|
| Gewicht des Ballons mit Luft bei 15,5° | = | 23,449 Gramme |
| „ „ „ „ Dampf „ 110° | = | 23,720 „ |
| Rauminhalt des Ballons | = | 178 CC. |

1 CC. Luft von 0° wiegt 0,001293 Gramme; 178 CC. von 15,5° wiegen daher $\frac{0,001293 \times 178 \times 273}{288,5} = 0,218$ Gramme.

Folglich ist das Gewicht des luftleeren Ballons:

$$23,449 - 0,218 = 23,231$$

und das des Dampfes

$$23,720 - 23,231 = 0,489 \text{ Gramme.}$$

1 CC. Wasserstoff von 0° wiegt 0,00008936 Gramme und 178 CC. von 110° wiegen $\frac{0,00008936 \times 273 \times 110}{383} = 0,01134$ Grm.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte $\frac{0,489}{0,01134} = 43,12$, und das Moleculargewicht der Substanz ist daher $43,12 \times 2 = 86,24$, während es sich aus der Formel $C_6H_{14}$ zu 86 berechnet.

Bei genaueren Bestimmungen ist es nöthig, den Barometerstand zu beobachten; da derselbe während der Dauer des Versuchs sich gewöhnlich nicht oder nur unbedeutend verändert, so hat man bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen hierauf keine Rücksicht zu nehmen, da die Resultate genau genug werden, um das Moleculargewicht zu finden.

Die zweite Methode kann hier nur kurz berührt werden. Eine kleine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine mit Quecksilber gefüllte hohe und enge Glasglocke, welche genau graduirt ist, gebracht, durch Erhitzen in Dampf verwandelt und das Volum desselben abgelesen. Die Berechnung wird dann dieselbe wie bei eudiometrischen Analysen.

## Siedepunkt und fractionirte Destillation.

Eine jede chemische Verbindung, welche ohne Zersetzung flüchtig ist, siedet unter demselben Druck immer genau bei derselben Temperatur; die Siedepunkte organischer Flüssigkeiten stehen in vielen Fällen im gewissen Zusammenhange mit der Zusammensetzung, namentlich bei Verbindungen von analoger Constitution. So zeigen z. B. die folgenden Kohlenwasserstoffe für einen Mehrgehalt von $CH_2$ eine Steigerung des Siedepunktes um 28 bis 29°.

| | | Siedepunkt. | Differenz. |
|---|---|---|---|
| $C_6H_6$ | Benzol | 82° | |
| | | | 29° |
| $C_7H_8$ | Toluol | 111° | |
| | | | 28° |
| $C_8H_{10}$ | Xylol | 139° | |
| | | | 29° |
| $C_9H_{12}$ | Cumol | 168° | |

In der folgenden Reihe beträgt die Differenz 31°.

| | Siedepunkt. | Differenz. |
|---|---|---|
| $C_5H_{12}$ . . . . . . . . . . | 30° | |
| | | 31° |
| $C_6H_{14}$ . . . . . . . . . . | 61° | |
| | | 31° |
| $C_7H_{16}$ . . . . . . . . . . | 92° | |
| | | 31° |
| $C_8H_{18}$ . . . . . . . . . . | 123° | |

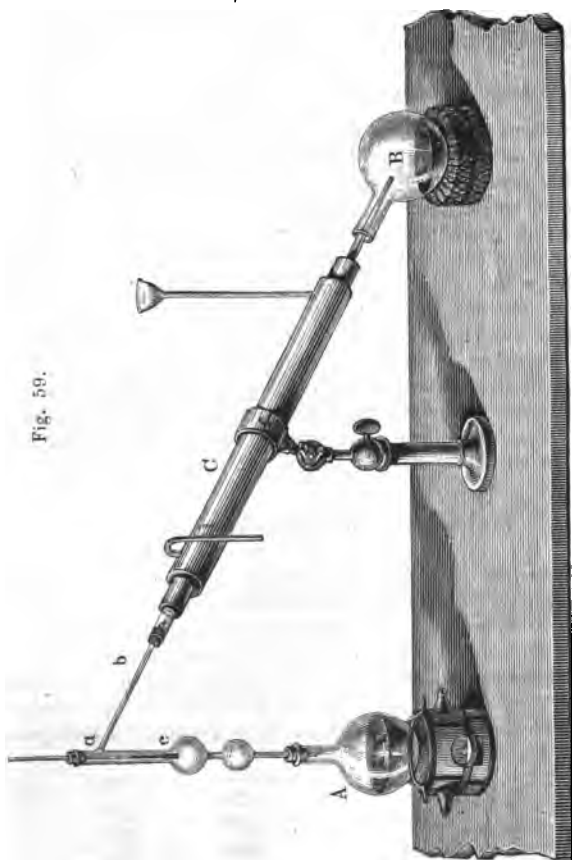


Fig. 59.

Hat man ein Gemisch solcher Verbindungen, ein Fall, welcher sehr häufig vorkommt, so kann man die einzelnen Verbindungen daraus durch fractionirte Destillation abscheiden. Man destillirt das Gemenge aus einer Kochflasche, die mit einer Kugelröhre versehen ist, in welcher sich das Thermometer befindet; eine seitliche Ausflussröhre gestattet dem Dampf zu entweichen; derselbe wird durch Abkühlen verdichtet, Fig. 59. Während der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend; man fängt das, was innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, z. B. von 5 zu 5° übergeht, für sich gesondert auf, unterwirft die Destillate einer neuen fractionirten Destillation und sammelt das, was innerhalb einer bestimmten Temperatur destillirt, wieder für sich auf und fährt damit so lange fort, bis man reine Substanzen mit constantem Siedepunkte erhalten hat.

## Cyanverbindungen.

Das Cyan, CN, ist eines der einfachsten kohlenstoffhaltigen Radicale; es ist einwerthig, da die 3 Verbindungseinheiten des Stickstoffs mit 3 des vierwerthigen Kohlenstoffs gesättigt sind. Die Bildung der Cyanverbindungen wurde schon im unorganischen Theile erwähnt, wo auch mehrere der einfachen Verbindungen beschrieben wurden.

Cyangas oder Dicyan, $\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$, erhält man, wenn die Cyanide des Quecksilbers, Silbers oder Goldes erhitzt werden, und es findet sich in kleiner Menge unter den Gasen des Eisenhohofens; es bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Ammoniumoxalat und Oxamid (siehe S. 333) und umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässeriger Lösung wieder unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumoxalat.

Das Cyangas ist farblos, riecht der Blausäure ähnlich und ist giftig; es verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Kalium verbrennt in Cyangas zu Kaliumcyanid; von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und es bilden sich Kaliumcyanid und Kaliumcyanat.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, HCN. Die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sind schon früher beschrieben worden. Die concentrirte reine Blausäure ist ein sehr unbeständiger Körper und zersetzt sich leicht. In wässeriger

Lösung, namentlich in Gegenwart eines Alkalis, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak. Von Chlor und Brom wird die Blausäure in Cyanchlorid oder Cyanbromid verwandelt. Die geringste Menge von Blausäure lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man dieselbe in Berlinerblau verwandelt. Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung, welche ein Ferro- und ein Ferridsalz enthält (an der Luft oxidirte Eisenvitriollösung), dann etwas Natronlauge und zuletzt einen Ueberschuss von Salzsäure. Ist Blausäure in der Flüssigkeit vorhanden, so nimmt dieselbe eine blaue Farbe an, und es setzt sich nach einiger Zeit ein tiefblauer Niederschlag daraus ab. Verdampft man verdünnte Blausäure, zu der man einige Tropfen Ammoniumhydrosulfid gesetzt hat, vorsichtig zur Trockne und fügt sodann einen Tropfen Ferrichloridlösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung an.

Die einfachen Metallcyanide erhält man durch Einwirkung wässeriger Blausäure auf Oxide oder Hydroxide; ausserdem kennt man noch eine grosse Anzahl von Doppelcyaniden, d. h. Cyanide, welche zwei Metalle enthalten.

Kaliumcyanid, $KCN$, entsteht, wenn Kalium in Cyangas oder Blausäuredampf erhitzt wird, oder wenn man Blausäure zu Kalilauge setzt. Im Grossen stellt man dieses Salz dar durch Schmelzen von Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) mit Pottasche, wobei das Eisen durch Kalium ersetzt wird. Das Kaliumcyanid ist ein weisses, in Wasser sehr lösliches Salz und ist isomorph mit Kaliumchlorid; beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung; bei Luftzutritt nimmt die geschmolzene Masse Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kaliumcyanat. Durch die schwächsten Säuren wird es unter Entweichen von Blausäure zersetzt; dies geschieht schon durch das in der Luft vorhandene Kohlendioxid, weshalb das Salz immer nach Blausäure riecht und ebenso giftig wie diese ist. Das Kaliumcyanid wird in der Photographie häufig angewendet, um vom Licht nicht getroffenes und daher unverändertes Silberchlorid aufzulösen. In Silbersalzen erzeugt eine Kaliumcyanidlösung zuerst einen käsigen Niederschlag von Silbercyanid, welcher sich leicht in einen Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, indem lösliches Kaliumsilbercyanid, $KCN + AgCN$, entsteht. Man benutzt diese Lösung zur galvanischen Versilberung, und das lösliche Kaliumgoldcyanid, $KCN + AuCN$, dient zur Vergoldung. Natrium-

und Ammoniumcyanid sind ebenfalls sehr lösliche und giftige Salze.

Quecksilbercyanid, Hg $\left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right.$, ist ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz, das man durch Auflösen von rothem Quecksilberoxid in wässeriger Blausäure erhält. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyangas; dabei bleibt eine braune Substanz zurück, welche Kohlenstoff und Stickstoff in dem nämlichen Verhältnisse enthält wie Cyan; man nennt diese Substanz Paracyan.

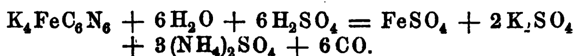
Alle anderen einfachen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; dieselben lösen sich aber in Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle, und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdampfen krystallisirte Doppelcyanide aus. Der Einfachheit wegen schreibt man in diesen Verbindungen das Radical mit dem Zeichen Cy. Unter diesen Doppelcyaniden sind die des Kaliums und Eisens die wichtigsten Verbindungen; das Eisen ist darin auf eine andere Weise enthalten, als in den gewöhnlichen Eisensalzen; es wird nämlich daraus nicht durch solche Fällungsmittel, wie Ammoniak, Schwefelammonium u. s. w. niedergeschlagen. Aehnliche Verbindungen geben Kobalt und einige andere Metalle. Man nimmt in demselben metallhaltige Radicale an.

Kaliumferrocyanid, $K_4FeCy_6$. Dieses Salz, welches gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz genannt wird, stellt man fabrikmässig dar durch Erhitzen stickstoffhaltiger Thiersubstanzen, wie Haare, Klauen, Hufe, getrocknetes Blut u. s. w. mit Aetzkali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und zu der Lösung, die Kaliumcyanid enthält, frisch gefälltes Ferrocarbonat gesetzt:



$$6\,KCy + FeCO_3 = K_4FeCy_6 + K_2CO_3.$$

Das Salz bildet grosse gelbe quadratische Krystalle, welche 3 Molecüle Wasser enthalten; es ist nicht giftig und wirkt in grösserer Menge genommen schwach abführend. Zum Glühen erhitzt zersetzt es sich in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Blausäure; heisse concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus reines Kohlenoxid:



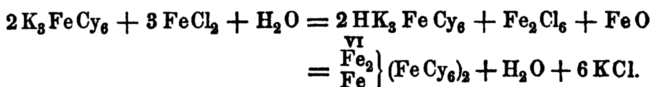
$$K_4FeC_6N_6 + 6\,H_2O + 6\,H_2SO_4 = FeSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO.$$

Eine Blutlaugensalzlösung erzeugt in der Lösung eines Ferrosalzes einen weissen, an der Luft rasch blau werdenden

Niederschlag; Ferridsalze werden tiefblau gefällt, indem Eisenkaliumferrocyanid $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\K_2\end{matrix}\right\}Cfy_2$ entsteht, welches in Salzlösungen unlöslich ist, sich aber in reinem Wasser mit tiefblauer Farbe löst; setzt man zu dieser Lösung ein Ferrosalz, so bildet sich das in Wasser unlösliche Berlinerblau $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\\overset{II}{Fe}\end{matrix}\right\}Cfy_2$, welches fabrikmässig gewonnen wird, indem man Blutlaugensalz mit an der Luft oxydirtem Eisenvitriol fällt und den Niederschlag mit Chlorwasser wäscht. In Kupfersalzen erzeugt Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $Cu_2FeCy_6$.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4FeCy_6$. Setzt man Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Blutlaugensalz, so scheidet sich diese Verbindung als weisser Niederschlag aus, welcher sich an der Luft rasch bläut. Aus weingeistiger Lösung kann diese Säure in grossen Krystallen erhalten werden. Sie ist vierbasisch und eine starke Säure, welche kohlensaure und essigsaure Salze zersetzt.

Kaliumferricyanid, $K_3FeCy_6$. Leitet man Chlor durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, bis die Flüssigkeit Ferrisalze nicht mehr blau fällt, so erhält man eine Lösung der obigen Verbindung, welche man von dem zugleich entstandenen Kaliumchlorid durch Krystallisiren trennt. Das Kaliumferrocyanid bildet grosse säulenförmige Krystalle, welche eine dunkelrothe Farbe besitzen, weshalb das Salz auch rothes Blutlaugensalz genannt wird. Bringt man Kaliumamalgam in die wässerige Lösung, so bildet sich wieder Kaliumferrocyanid. Das rothe Blutlaugensalz erzeugt in Lösungen der Ferrisalze keinen Niederschlag, sondern eine dunkelbraune Färbung. Mit Ferrosalzen giebt es Berlinerblau; bei dieser Reaction wird das Ferricyanid zu einer Ferrocyanverbindung reducirt, die sich dann mit dem Gemisch der zwei Eisensalze zu Berlinerblau umsetzt:



$$2K_3FeCy_6 + 3FeCl_2 + H_2O = 2HK_3FeCy_6 + Fe_2Cl_6 + FeO$$
$$= \left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\Fe\end{matrix}\right\}(FeCy_6)_2 + H_2O + 6KCl.$$

Die Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3FeCy_6$, bildet bräunliche, zerfliessliche Krystalle.

Durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure

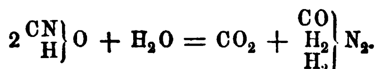
auf Ferro- oder Ferricyanide entsteht eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen, welche man Nitroprussidverbindungen nennt.

Das Natriumnitroprussid, $Na_2FeCy_5NO$, bildet rubinrothe rhombische Krystalle. Dasselbe giebt, wie alle löslichen Nitroprusside, mit löslichen Metallsulfiden eine intensive, prachtvolle purpurfarbene Flüssigkeit, welche aber bald die Farbe wieder verliert, und es lässt sich die kleinste Menge eines löslichen Sulfides auf diese Weise auffinden.

Cyanchloride. Leitet man Chlor in eine Lösung von Quecksilbercyanid oder in wässerige Blausäure, so erhält man das flüssige Cyanchlorid, ClCN, eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche im reinen Zustande sich nicht beim Aufbewahren verändert, im unreinen aber sehr bald sich in festes Cyanchlorid, $Cl_3C_3N_3$, verwandelt; die letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure.

Cyansäure, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$. Die Cyanate oder Salze der Cyansäure entstehen sehr leicht durch directe Oxidation der Cyanide. Aus diesen Salzen lässt sich die Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt oder in polymere Modificationen übergeht.

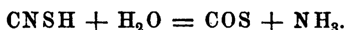
Eine dieser Polymeren, die Cyanursäure, $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, welche man durch Einwirkung von Wasser auf festes Cyanchlorid oder Cyanurchlorid erhält, zerfällt beim Erhitzen in drei Molecüle Cyansäure, deren Dampf man in einer Kältemischung verdichtet. Die Cyansäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche sich, sobald sie aus der Kältemischung herausgenommen wird, in eine polymere Modification, das Cyanmelid, verwandelt, welches eine weisse porzellanartige Masse bildet. Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche sich bald in Kohlendioxid und Carbamid zersetzt:



$$2\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Unter den Cyanaten ist das Ammoniumcyanat das wichtigste; dasselbe entsteht, wenn die Dämpfe der Cyansäure mit trocknem Ammoniak zusammenkommen; es ist eine feste, weisse Substanz, welche sich beim Erhitzen in Carbamid oder Harnstoff verwandelt; das in Wasser gelöste Salz erleidet diese Umwandlung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich beim Kochen.

Sulfocyansäure, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. Das Kaliumsalz dieser Säure, welche zur Cyansäure in der nämlichen Beziehung steht wie Schwefelwasserstoff zum Wasser, erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumferrocyanid und Ausziehen der erkalteten Masse mit Weingeist. Das Kaliumsulfocyanat, $\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S$, krystallisirt in wasserhellen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Carbonylsulfid COS

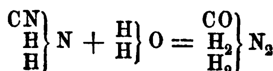


$$CNSH + H_2O = COS + NH_3.$$

Bringt man ein lösliches Sulfocyanat mit der Lösung eines Ferridsalzes zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblutroth, indem Ferridsulfocyanat entsteht. Das Mercuridsalz, $\left.\begin{matrix}Cy_2\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, ist ein weisses unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen verbrennt und dabei einen äusserst voluminösen Rückstand hinterlässt. Dieses Salz dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

Die reine Sulfocyansäure erhält man am besten, wenn man dieses Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend wie Essigsäure riecht.

Cyanamid, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanchlorid; es ist ein fester krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen sich in das polymere Cyanuramid, $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, verwandelt. In wässeriger Lösung verwandelt es sich leicht in Harnstoff:



$$\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

## Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen.

Das Radical Carbonyl, CO, ist zweiwerthig und als Kohlenoxid im freien Zustande bekannt; von demselben leiten sich folgende Verbindungen ab:

Carbonylchlorid $CO.Cl_2$ Carbonyloxid oder Kohlendioxid $CO.O$

Kaliumcarbonat $CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ Carbonylsulfid $CO.S$

Carbamid $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

In den Sulfocarbonylverbindungen nehmen wir das im freien Zustande nicht bekannte zweiwerthige Sulfocarbonyl, CS, an.

Verschiedene der hierher gehörigen Verbindungen sind schon unter Kohlenstoff abgehandelt worden.

Carbonyl, CO. Das Kohlenoxid vereinigt sich direct mit Chlor zu Carbonylchlorid, $COCl_2$, mit Schwefeldampf zu Carbonylsulfid, COS, und mit Aetzkali zu Kaliumformiat $\left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$.

Carbonylchlorid oder Phosgen, $COCl_2$, entsteht beim Zusammentreffen von trocknem Chlor und trocknem Kohlenoxid im Sonnenlichte. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das sich beim Abkühlen zu einer bei $+8^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet; es riecht unangenehm erstickend. Mit Wasser zerfällt es rasch zu Kohlendioxid und Salzsäure:



$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

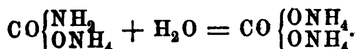
Carbonylsulfid, COS, bildet sich, wenn man Schwefeldampf mit Kohlenoxid gemischt durch eine schwach glühende Porcellanröhre streichen lässt. Am besten aber erhält man es durch Einwirkung von kalter mässig verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumsulfocyanat; die freiwerdende Sulfocyansäure zerfällt dabei unter Aufnahme von Wasser:



$$CNSH + H_2O = COS + NH_3.$$

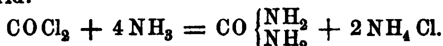
Es ist ein farbloses Gas, das harzartig und zugleich an Schwefelwasserstoff erinnernd riecht. Von Kalilauge wird es gelöst unter Bildung von Kaliumsulfid und Kaliumcarbonat.

Carbaminsäure, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right.$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz bildet sich, wenn trocknes Kohlendioxid mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommt; dasselbe verwandelt sich mit Wasser zusammengebracht in Ammoniumcarbonat:



$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}.$$

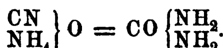
**Carbamid oder Harnstoff**, $CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$. Das Carbamid entsteht durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Carbonylchlorid:



$$COCl_2 + 4\,NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2\,NH_4Cl.$$

Ferner, wenn man Ammoniumcarbamat oder das gewöhnliche käufliche kohlensaure Ammoniak in verschlossenen Gefässen auf 140° erhitzt, wobei sich Wasser abspaltet.

Diese Verbindung ist schon lange unter dem Namen Harnstoff kekannt, da sie sich im Harn der Säugethiere, Vögel und Reptilien findet. Um den Harnstoff aus Harn abzuscheiden, verdampft man denselben zur dünnen Syrupsconsistenz und setzt nach dem Erkalten reine starke Salpetersäure hinzu, wodurch sich schwer löslicher salpetersaurer Harnstoff ausscheidet. Zweckmässiger aber ist die künstliche Darstellung aus Ammoniumcyanat, welches Salz, wie schon erwähnt, sich in wässeriger Lösung namentlich beim Eindampfen leicht in Harnstoff umsetzt:



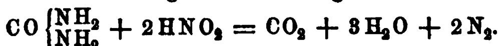
$$\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}O = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Man verfährt dabei zweckmässig auf folgende Weise. Man schmilzt getrocknetes Blutlaugensalz mit Pottasche zusammen und setzt zu der Schmelze nach und nach Mennige, wobei sich Kaliumcyanat bildet, das man in Wasser löst, dann Ammoniumsulfat zusetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Harnstoff, welchen letzteren man durch Weingeist auszieht.

Der Harnstoff bildet lange, nadelförmige, gestreifte Krystalle, ist leicht in Wasser löslich und schmeckt kühlend wie Salpeter. Seine Lösung reagirt neutral, aber trotzdem hat er einen scharf ausgeprägten basischen Charakter und verbindet sich wie das Ammoniak mit Säuren zu gut krystallisirten Salzen, unter denen das Nitrat sehr charakteristisch ist. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, ist aber fast unlöslich in Salpetersäure. Das Oxalat ist in kaltem Wasser nur wenig löslich.

Der Harnstoff geht auch mit Metalloxiden und Metallsalzen Verbindungen ein; so fällt Mercuridnitrat aus einer Harnstofflösung die unlösliche Verbindung $Hg(NO_3)_2 + 2\,CO(NH_2)_2(HgO)_3$. Man benutzt diese Verbindung, um die Menge des Harnstoffs im Urin zu bestimmen.

Erhitzt man Harnstoff mit Wasser auf 100°, so geht er unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumcarbonat über. Für sich erhitzt, verwandelt er sich in Cyanursäure, durch salpetrige Säure wird er nach folgender Gleichung zersetzt:



$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

Der Harnstoff entsteht im Organismus durch Oxydation der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Körpers und die im Urin ausgeschiedene Menge ist ein Maass für den in den stickstoffhaltigen Geweben vor sich gehenden Stoffwechsel.

Sulfocarbonsäure, $CS\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$. Gerade so, wie sich Kohlendioxid mit Oxiden zu Carbonaten verbindet, so vereinigt sich Kohlendisulfid mit Metallsulfiden zu Sulfocarbonaten. So entsteht Natriumsulfocarbonat, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von Natriumsulfid auflöst. Setzt man dann Salzsäure hinzu, so scheidet sich die freie Sulfocarbonsäure als schweres, braunes, eigenthümlich riechendes Oel aus.

Sulfocarbamid oder Schwefelharnstoff, $CS\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, bildet sich aus Ammoniumsulfocyanat, wenn man es auf 170° erhitzt. Es krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren.

## Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.

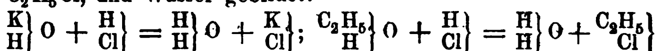
### Verbindungen einwerthiger Radicale.

1. Primäre Alkohole. Die hierher gehörigen Verbindungen leiten sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, $C_n H_{2n+2}$ dadurch ab, dass 1 Atom Wasserstoff in einer der Gruppen $CH_3$ durch andere einwerthige Elemente oder Atomgruppen vertreten wird; die zu dieser Gruppe gehörigen Körper lassen sich daher mit den Verbindungen einwerthiger Elemente, wie Wasserstoff oder Kalium, vergleichen. So betrachtet man den Weingeist oder Aethylalkohol, $C_2H_6O$, als Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl, $C_2H_5$, ersetzt ist, gerade wie Kaliumhydroxid oder Aetzkali aufgefasst wird als Wasser, in welchem 1 Atom Kalium Wasserstoff vertritt:



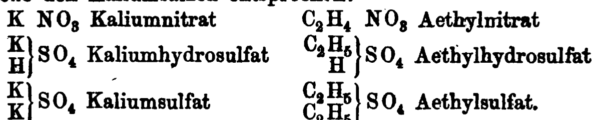
$\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O$ Kaliumhydroxid $\quad \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O$ Aethylhydroxid oder Aethylalkohol

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aetzkali entstehen Kaliumchlorid und Wasser, und auf dieselbe Weise werden, durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, Aethylchlorid, $C_2H_5Cl$, und Wasser gebildet:



$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Diese Uebereinstimmung zeigt sich weiter darin, dass wir im Alkohol den Wasserstoff des Hydroxyls ebenso durch Aethyl ersetzen können und den Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhalten, wie aus dem Kaliumhydroxid durch Wasserstoffersetzung Kaliumoxid, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$, gebildet wird. Ebenso haben wir Aethylverbindungen, welche den Kaliumsalzen entsprechen:

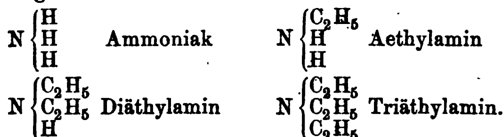


$K\,NO_3$ Kaliumnitrat — $C_2H_4\,NO_3$ Aethylnitrat

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$ Kaliumhydrosulfat — $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$ Aethylhydrosulfat

$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$ Kaliumsulfat — $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$ Aethylsulfat.

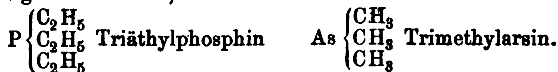
Genau dasselbe Verhalten zeigen alle einwerthigen Alkoholradicale; jedes derselben bildet dadurch, dass es einen oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake oder Amine:



$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniak — $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Aethylamin

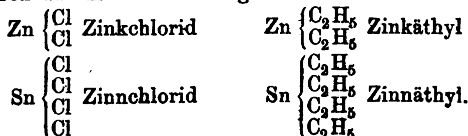
$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ Diäthylamin — $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylamin.

Wie im Ammoniak, so können auch in den analogen Verbindungen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff solche Vertretungen stattfinden, z. B.:



$P\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylphosphin — $As\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Trimethylarsin.

Auch mit Metallen gehen die Alkoholradicale Verbindungen ein; dieselben entsprechen den Metallchloriden, in welchen das Chlor durch das kohlenstoffhaltige Radical vertreten ist:



$Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinkchlorid — $Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinkäthyl

$Sn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinnchlorid — $Sn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinnäthyl.

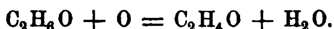
Man hat diesen einwerthigen Radicalen den Namen **Alkoholradicale** gegeben, weil die Alkohole den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten ihrer Verbindungen bilden; in der folgenden Tabelle sind die bis jetzt bekannten primären Alkohole sowie deren Formeln, Siedepunkte und Schmelzpunkte zusammengestellt:

Primäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$.

| Namen. | Formel. | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Methylalkohol | $C\ H_4\ O$ | 66° |
| Aethylalkohol | $C_2H_6O$ | 78,4 |
| Propylalkohol | $C_3H_8O$ | 96 |
| Butylalkohol | $C_4H_{10}O$ | 115 |
| Isobutylalkohol | $C_4H_{10}O$ | 109 |
| Pentylalkohol | $C_5H_{10}O$ | 135 |
| Amylalkohol | $C_5H_{10}O$ | 132 |
| Hexylalkohol | $C_6H_{14}O$ | 154 |
| Heptylalkohol | $C_7H_{16}O$ | 173 |
| Octylalkohol | $C_8H_{18}O$ | 191 |
| Decatylalkohol | $C_{10}H_{22}O$ | 212 |
| | | Schmelzpunkt. |
| Cetylalkohol | $C_{16}H_{34}O$ | 20° |
| Cerylalkohol | $C_{27}H_{56}O$ | 79 |
| Myricylalkohol | $C_{30}H_{62}O$ | 85. |

Die 8 ersten Glieder der Reihe sind aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten worden; Aethylalkohol, Amylalkohol und einige andere bilden sich ausserdem bei der geistigen Gährung des Zuckers; die drei letzten Glieder sind feste Körper, welche in verschiedenen Fetten und Wachsarten enthalten sind.

2. **Fette Säuren.** In nächster Beziehung zu den Alkoholen steht eine Reihe von einbasischen Säuren, welche man, da viele Glieder derselben in Thier- und Pflanzenfetten fertig gebildet enthalten sind, mit dem Namen **fette Säuren** bezeichnet. Unter dem Einflusse oxidirender Körper verliert jeder primäre Alkohol zunächst 2 Atome Wasserstoff und geht in eine Verbindung über, welche man **Aldehyd** nennt, z. B.:

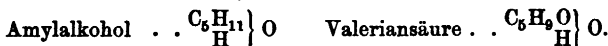


$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O.$$

Aus Aethylalkohol entsteht Acetaldehyd. Die Aldehyde sind ungesättigte Verbindungen; durch Wiederaufnahme von 2 Atomen Wasserstoff werden sie in den ursprünglichen Alko-

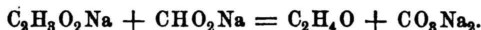
hol zurückverwandelt; noch leichter als mit Wasserstoff verbinden sie sich mit einem Atom Sauerstoff, wodurch die dem Alkohol entsprechende fette Säure entsteht, z. B.:


Aethylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$


Amylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ Valeriansäure . . $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O.$

Die fetten Säuren leiten sich also von den Alkoholen dadurch ab, dass in den letzteren 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, und jedes bildet den Ausgangspunkt für eine grosse Gruppe von Verbindungen, die dasselbe sauerstoffhaltige Radical enthalten, welches sich von dem Alkoholradical mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen dadurch unterscheidet, dass es 1 Atom Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff enthält; so sind Essigsäure und ihre Abkömmlinge Verbindungen des Radicals Acetyl, $C_2H_3O$. Wird das Hydroxyl einer Säure durch Chlor ersetzt, so entsteht ein Säurechlorid, z. B. Acetylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$. Der Wasserstoff des Hydroxyls kann nicht bloss durch Metalle vertreten werden, sondern auch durch Alkoholradicale, wodurch man die Aether der fetten Säuren erhält, wie Essigsäure-Aethyläther oder Aethylacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$; ferner durch die Säureradicale selbst, z. B. Acetylacetat oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$.

Jede fette Säure lässt sich wieder zu Aldehyd reduciren; dies findet statt, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

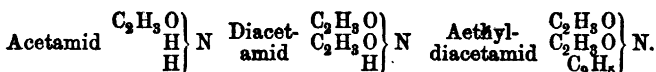

$$C_2H_3O_2Na + CHO_2Na = C_2H_4O + CO_3Na_2.$$

Auch der Sauerstoff des Hydroxyls kann durch Schwefel ersetzt werden; aus Essigsäure entsteht auf diese Weise die Thiacetsäure, von der sich ebenfalls wieder eine grosse Anzahl von schwefelhaltigen Verbindungen ableiten:

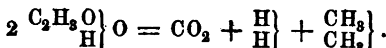

Thiacetsäure . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ Kaliumthiacetat . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$


Aethylthiacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ Thiacetsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S.$

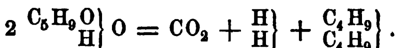
Die einwerthigen Säureradicale bilden ferner, indem sie an der Stelle von Wasserstoff Ammoniak einnehmen, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake, welche man Amide nennt:



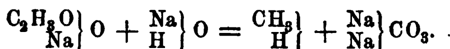
Bei mehreren Reactionen zerfallen die Säuren dieser Reihe auf die Art, dass 1 Atom Kohlenstoff austritt; leitet man z. B. durch eine concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Essigsäure einen galvanischen Strom, so zerfällt dieselbe in Wasserstoff, Kohlendioxid und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethylwasserstoff verbindet:



Auf dieselbe Weise erhält man aus Valeriansäure das Dibutyl oder den Octylwasserstoff:

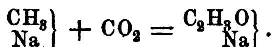


Erhitzt man ein essigsaures Salz mit einem Alkali, so entstehen ein Carbonat und Methylwasserstoff:

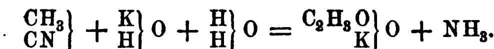


Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals gebildet werden, welches 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält.

Natriummethyl und Kohlendioxyd verbinden sich direct zu Natriumacetat:

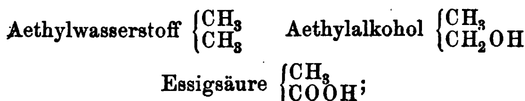


Ersetzt man im Methyljodid Jod durch Cyan, so erhält man Acetonitril, welches mit Kalilauge erhitzt Ammoniak und Kaliumacetat giebt:



Will man diese Zersetzungen und Bildungsweisen der Essigsäure durch eine Formel wiedergeben, so muss dieselbe ausdrücken, dass das Säuremolecül das Radical Methyl enthält. Die oben für die Essigsäure gebrauchte Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ drückt nur aus, dass in vielen Reactionen das Radical Acetyl die Rolle eines einwerthigen Radicals spielt und dass man die Essigsäure als Wasser betrachten kann, in welchem Wasserstoff

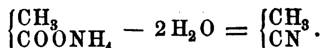
durch Acetyl ersetzt ist; um aber weiteren Reactionen dieser Säure Rechnung zu tragen, muss obige Formel weiter zerlegt werden in $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, und die allgemeine Formel für die fetten Säuren wird dann $\left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, d h. man kann dieselben betrachten als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwerthigen Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, in welcher von den vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs zwei mit Sauerstoff und eine mit Hydroxyl gesättigt sind, eine also noch frei ist. Man hat dieser Gruppe den Namen Carboxyl gegeben; dieselbe ist in allen organischen Säuren enthalten. Das Carboxyl entsteht durch Oxidation von Methyl, $CH_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Aethylwasserstoff $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Aethylalkohol $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\right.$

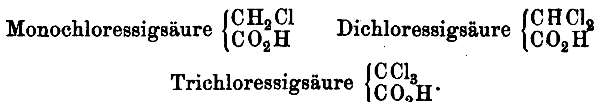
Essigsäure $\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$;

es bildet sich ferner aus der Gruppe CN, dem Cyan, wie wir oben gesehen haben. Umgekehrt lässt sich das Carboxyl wieder leicht in Cyan überführen, indem man dem Ammoniumsalz einer fetten Säure 2 Molecüle Wasser entzieht; wenn man z. B. Ammoniumacetat mit Phosphorpentoxid erhitzt, so erhält man Acetonitril (Methylcyanid):



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COONH_4\end{matrix}\right. - 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right..$$

Der Wasserstoff der in den Säuren enthaltenen Alkoholradicale kann durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden; so bilden sich, wenn Chlor auf Essigsäure einwirkt, drei chlorhaltige Säuren:



Monochloressigsäure $\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right.$ Dichloressigsäure $\left\{\begin{matrix}CHCl_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$

Trichloressigsäure $\left\{\begin{matrix}CCl_3\\CO_2H\end{matrix}\right..$

Behandelt man den Aether einer fetten Säure mit Natrium, so entweicht Wasserstoff, und Natrium tritt an dessen Stelle; aus Aethylacetat erhält man so die Verbindung $\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Na\\CO\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$ Wirkt man darauf mit dem Jodid eines Alkoholradicals ein, so entsteht Natriumjodid und das Radical ersetzt das Metall.

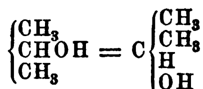
Aethyljodid z. B. giebt mit obiger Verbindung den Aethyläther der Aethylessigsäure, $\left.\begin{cases} CH_2C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}\right\} O = \left.\begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}\right\} O.$

Die Aethylessigsäure ist aber identisch mit der Buttersäure, welche in der Butter enthalten ist.

Wie man sieht, lassen sich durch diese Reaction aus der Essigsäure alle höheren Glieder der Reihe synthetisch darstellen; man braucht nur ein Atom Wasserstoff des Methyls durch die verschiedenen Alkoholradicale zu ersetzen.

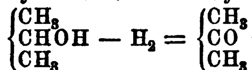
Bei weiterer Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat erhält man die Verbindungen $\left.\begin{cases} CHNa_2 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}\right\} O$ und $\left.\begin{cases} CNa_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}\right\} O$, in welcher sich ebenfalls das Natrium durch Alkoholradicale ersetzen lässt; so entstehen durch Einwirkung von Jodmethyl die Säureäther der Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure und der Trimethylessigsäure oder tertiären Valeriansäure.

3. Secundäre Alkohole. In den secundären Alkoholen ist die Gruppe HO mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welches mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; es folgt hieraus, dass das Anfangsglied dieser Reihe 3 Atome Kohlenstoff enthalten muss; es ist dies der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol:



$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} = C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$$

Wie bei den primären Alkoholen, so lässt sich auch bei den secundären die Hydroxylgruppe sich leicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen und man erhält auf diese Weise secundäre Chloride, Jodide u. s. w.; ebenso lässt sich der Wasserstoff dieser Gruppe durch andere Radicale vertreten; dieselben bilden ebenfalls zusammengesetzte Ammoniake u. s. w. So grosse Aehnlichkeit auch diese 2 Reihen der Alkohole zeigen, so scharf unterscheiden sie sich wieder durch ihr Verhalten gegen Oxidationsmittel. Wie die primären, so geben auch die secundären beim Oxidiren zuerst 2 Atome Wasserstoff ab; hierbei entsteht aber kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, welche man Aceton oder Keton nennt:

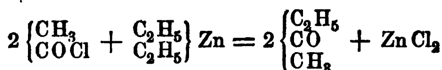


Dimethylcarbinol Dimethylketon

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} - H_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$$

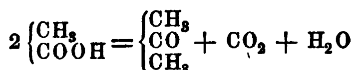
Durch Wasserstoffaufnahme gehen die Ketone wieder in secundäre Alkohole über; bei weiterer Oxidation zerfallen sie in Säuren von niederm Kohlenstoffgehalt. Jedes Keton enthält 2 Alkoholradicale, welche durch die Gruppe CO vereinigt sind; Ketone entstehen auf verschiedene Weise.

Wirkt man mit Zinkmethyl auf Acetylchlorid, so erhält man das Dimethylketon; Zinkäthyl und Acetylchlorid geben Methyläthylketon:



$$2\begin{cases} CH_3 \\ COCl \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\} Zn = 2\begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + ZnCl_2$$

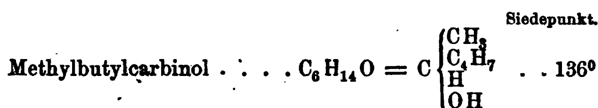
Ketone entstehen ferner, wenn man Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterwirft oder die Dämpfe der Säure durch rothglühende Röhren leitet:



$$2\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + CO_2 + H_2O$$

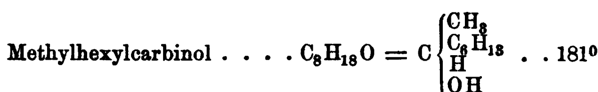
Ausser durch Wasserstoffaddition zu den Ketonen bilden sich die secundären Alkohole durch Reduction mehrwerthiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Wasserstoffsäure auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, wobei secundäre Chloride u. s. w. gebildet werden. Die bis jetzt näher untersuchten secundären Alkohole sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| | | | Siedepunkt. |
|---|---|---|---|
| Dimethylcarbinol | $C_3H_8O$ | $= C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$ | 84° |
| Methyläthylcarbinol | $C_4H_{10}O$ | $= C\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \\ OH \end{cases}$ | 97° |
| Methylpropylcarbinol | $C_5H_{12}O$ | $= C\begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ H \\ OH \end{cases}$ | 108° |



Siedepunkt.

Methylbutylcarbinol . . . . $C_6H_{14}O = C\begin{cases}CH_3\\C_4H_7\\H\\OH\end{cases}$ . . 136°

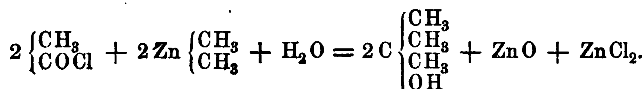


Methylhexylcarbinol . . . . $C_8H_{18}O = C\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\\H\\OH\end{cases}$ . . 181°

Wie man sieht, enthalten alle bis jetzt bekannten secundären Alkohole die Gruppe $CH_3$; bei der Oxidation bleibt das Methyl mit einem Kohlenstoffatom verbunden und tritt als Essigsäure aus, während das andere Alkoholradical eine Säure bildet, welche dieselbe Menge von Kohlenstoffatomen enthält, wie dieses Radical. So erhält man aus Methylhexylcarbinol Essigsäure und Capronsäure.

4. Tertiäre Alkohole. In diesen Verbindungen ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welcher mit 3 anderen vereinigt ist; dieselben bilden ebenfalls Chloride u. s. w., ihre Abkömmlinge sind aber noch wenig untersucht. Bei der Oxidation gehen dieselben unmittelbar in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, Essigsäure oder Propionsäure über. Man erhält diese Alkohole, wenn man auf das Chlorid einer fetten Säure einen Ueberschuss der Zinkverbindung eines Alkoholradicals einwirken lässt und die erhaltene dickflüssige Masse mit Wasser behandelt.

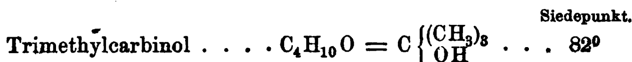
Das Anfangsglied der Reihe ist der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol, den man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid erhält:



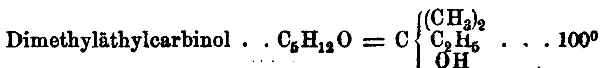
$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + 2Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = 2C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases} + ZnO + ZnCl_2.$$

Folgende tertiäre Alkohole sind bis jetzt dargestellt worden:

Siedepunkt.



Trimethylcarbinol . . . . $C_4H_{10}O = C\begin{cases}(CH_3)_3\\OH\end{cases}$ . . . 82°

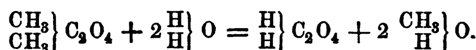


Dimethyläthylcarbinol . . $C_5H_{12}O = C\begin{cases}(CH_3)_2\\C_2H_5\\OH\end{cases}$ . . . 100°

| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Dimethylpropylcarbinol | $C_6H_{14}O = C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_3H_7\\ OH\end{matrix}\right.$ | 120⁰ |
| Methyldiäthylcarbinol | $C_6H_{14}O = C\left\{\begin{matrix}CH_3\\ (C_2H_5)_2\\ OH\end{matrix}\right.$ | 115⁰ |
| Triäthylcarbinol | $C_7H_{16}O = C\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ OH\end{matrix}\right.$ | — |
| Diäthylpropylcarbinol | $C_8H_{18}O = C\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ C_3H_7\\ OH\end{matrix}\right.$ | — |

## Methylverbindungen.

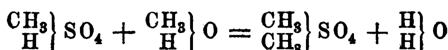
Methylalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\right\}O$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt; in Verbindung mit Salicylsäure ist er im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, dem sogenannten Wintergrünöl, enthalten. Künstlich kann man den Methylalkohol aus dem Sumpfgas darstellen, und da dieser Kohlenwasserstoff sich aus seinen Elementen aufbauen lässt, ist es möglich, den Holzgeist synthetisch darzustellen. Um reinen Methylalkohol zu erhalten, verwendet man die wässerigen Destillationsproducte des Holzes, welche ungefähr 1 Proc. enthalten. Man destillirt dieselben mehrmals über Kalk, um Essigsäure und andere Beimischungen zu entfernen, und stellt aus dem noch verschiedene andere Körper enthaltenden rohen Holzgeist das reine krystallisirte Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4$, dar, welches mit Wasser destillirt in Oxalsäure und Methylalkohol zerfällt:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

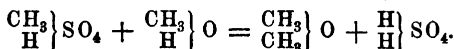
Aus dem Destillate entfernt man das Wasser durch Rectification über gebrannten Kalk und erhält den reinen Methylalkohol als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 66⁰ siedet, bei 0⁰ das specifische Gewicht 0,8142 hat und mit nichtleuchtender

Flamme brennt. Der Methylalkohol riecht dem Weingeist ähnlich; wie dieser mischt er sich in allen Verhältnissen mit Wasser, löst Harze und flüchtige Oele auf und kann statt dessen als Heizmaterial und Lösungsmittel verwendet werden. Die Alkalimetalle lösen sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff auf Natriummethylat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O$; wobei ein Methylat entsteht, wie durch oxidirende Körper wird er in Ameisensäure verwandelt; mit Chlorkalk destillirt liefert er Chloroform. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methylalkohol. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter starkem Erwärmen und als erstes Product entsteht Methylhydrosulfat oder Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4$, und Wasser; erwärmt man diese Verbindung mit einem zweiten Molecüle Methylalkohol, so findet ein weiterer Austausch von Wasserstoff und Methyl statt; dieser Austausch kann in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen; ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure in dem Gemische vorhanden, so entsteht Dimethylsulfat oder Schwefelsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4$:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

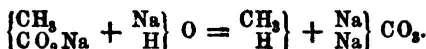
im anderen Falle bildet sich Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die *Methylschwefelsäure* bildet weisse, sehr zerfliessliche Krystalle; sie ist eine einbasische Säure und bildet eine Reihe krystallisirter Salze. *Dimethyläther* ist ein farbloses Gas, welches angenehm ätherisch riecht und sich bei $-21^0$ zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

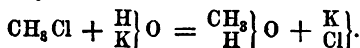
*Methylwasserstoff* oder *Sumpfgas*, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$, bildet sich, wie schon früher erwähnt, wenn organische Substanzen sich bei Luftabschluss langsam zersetzen, und findet sich daher in Steinkohlengruben (Grubengas) und in dem Gase, das sich aus dem Boden stehender Gewässer entwickelt. Man stellt dasselbe dar durch Erhitzen von Natriumacetat mit Aetznatron, wobei sich Methylwasserstoff und Natriumcarbonat bilden:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2Na\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}CO_3.$$

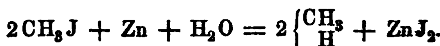
Methylwasserstoff tritt fast immer bei der trocknen Destillation organischer Körper auf und bildet einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases; aus seinen Elementen erhält man es, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet. Methylwasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt und mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge bildet; er widersteht der Einwirkung oxidirender Körper und wird selbst von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen; Chlor wirkt im zerstreuten Tageslicht darauf ein: so entstehen Substitutionsproducte, von welchen Methylchlorid, $CH_3Cl$, Chloroform, $CHCl_3$, und Kohlentetrachlorid $CCl_4$ die wichtigsten sind; im Sonnenlichte findet die Einwirkung des Chlors unter Explosion und Abscheidung von Kohle statt.

Methylchlorid, $CH_3Cl$, ist das Hauptproduct der Einwirkung gleicher Raumtheile von Sumpfgas und Chlor. Gewöhnlich stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz. Methylchlorid ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich bei — 20° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet brennt es mit schön grüner Flamme. Erhitzt man es in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge längere Zeit auf 100°, so entsteht Methylalkohol:



$$CH_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor auf Holzgeist erhält. Wird Jodmethyl mit Wasser und Zink in verschlossenen Gefässen stark erhitzt, so entsteht Methylwasserstoff:



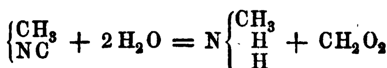
$$2CH_3J + Zn + H_2O = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right. + ZnJ_2.$$

Chloroform, $CHCl_3$, ist eines der Producte der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas; zu einer Darstellung im Grossen destillirt man Methyl- oder Aethylalkohol mit einer Lösung von Chlorkalk. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0° das specifische Gewicht 1,525 hat und bei 62° siedet. Sein Dampf eingeathmet erzeugt eine vorübergehende Gefühllo-

sigkeit gegen äussere Schmerzen, und es wird deshalb häufig bei chirurgischen Operationen gebraucht.

Kohlentetrachlorid, $CCl_4$, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas, ist eine schwere farblose Flüssigkeit, die bei 77⁰ siedet. Mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung gebracht wird dieser Verbindung das Chlor durch den freiwerdenden Wasserstoff entzogen und zwar ein Atom nach dem anderen und als Endproduct dieser umgekehrten Substitution wird Sumpfgas erhalten.

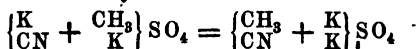
Methylcyanid $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$. Erhitzt man Methyljodid mit Silbercianid, so erhält man 2 isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung, welche beide farblose Flüssigkeiten sind. Die Eine, welche bei 55⁰ siedet, zeichnet sich durch einen starken äusserst unangenehmen Geruch aus. Dieses Methylcyanid wird durch Säuren leicht zersetzt unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\NC\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right. + CH_2O_2$$

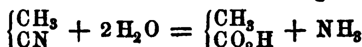
Aus dieser Zersetzungsweise geht hervor, dass in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Methyl verbunden ist.

Die zweite Verbindung, das Acetonitril entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanid und Kaliummethylsulfat:



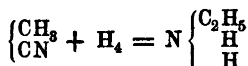
$$\left\{\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}SO_4 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$$

Es besitzt einen stark ätherischen Geruch, siedet bei 77⁰, und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt verwandelt es sich unter Ammoniakentwickelung in Essigsäure:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_3$$

Es vereinigt sich ferner mit Wasserstoff im *statu nascendi* zu Aethylamin:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + H_4 = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

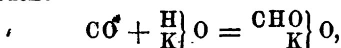
In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome mit einander verbunden und dieselbe gehört der Aethylreihe an.

## Formylverbindungen.

Methylaldehyd, $CH_2O$, ist ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nasen stark reizenden Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale geleitet werden. Durch Sauerstoffaufnahme geht dieser Aldehyd leicht in Ameisensäure über.

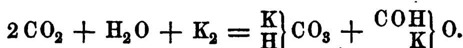
Wie die meisten Aldehyde hat auch diese Verbindung grosse Neigung in einen polymeren Körper überzugehen, und sie verwandelt sich sehr rasch von selbst in Paraformaldehyd, $C_3H_6O_3$, das ein weisser fester Körper ist.

Die Ameisensäure, $CH_2O_2$, findet sich fertig gebildet in den Ameisen und in den Brennesseln; sie bildet sich bei der Oxidation von Methylalkohol sowohl, als auch vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn Kohlenoxid und Kalilauge längere Zeit auf 100° erhitzt werden:



$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn Kohlendioxid und Wasserdampf mit Kalium zusammen kommen, wobei sich Kaliumhydrocarbonat und Kaliumformiat bilden:



$$2CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Um verdünnte Ameisensäure darzustellen, zerlegt man krystallisirte Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlendioxid und Ameisensäure, welche mit Wasser gemischt überdestillirt:



$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Aus der verdünnten Säure erhält man die reine, concentrirte Säure dadurch, dass man das Bleisalz darstellt, dasselbe gut trocknet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die reine Ameisensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stechend riecht, stark sauer schmeckt und auf der Haut Blasen erzeugt. Sie siedet bei 100° und erstarrt bei + 1° zu einer weissen krystallinischen Masse. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxid; durch oxidirende Körper

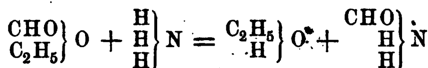
wird sie in Kohlendioxid und Wasser verwandelt; wird Silbernitrat oder Quecksilbernitrat mit einer Lösung eines ameisensauren Salzes erhitzt, so wird das Metall reducirt und fällt als graues Pulver nieder, wobei Kohlendioxid unter Aufbrausen entweicht. Die Salze der Ameisensäure werden Formiate genannt; sie sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Wird Ammoniumformiat rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure und Wasser:



$$CO_2H,NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung wie das Acetonitril zur Essigsäure. Das Chlorid der Ameisensäure ist noch nicht bekannt.

Formamid, $\left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Aethylformiat mit trocknem Ammoniakgas:



$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194$^0$ siedet und dabei theilweise in Kohlenoxid und Ammoniak zerfällt.

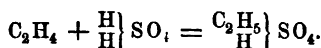
## Aethylverbindungen.

Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ (Weingeist). Der Aethylalkohol wird im Grossen dargestellt und findet vielfache Verwendung; er bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen, welche sehr ausführlich und genau untersucht sind.

Der Aethylalkohol bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers, welcher in Gegenwart von Hefe grösstentheils in Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt. Nebenbei bilden sich noch andere Körper in kleiner Menge, welche später, wenn die Gährung näher beschrieben wird, erwähnt werden sollen. Weingeisthaltige Getränke bereitet man im Grossen durch Gährung von

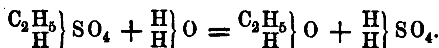
zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmost, Malzauszug u. s. w. Durch Destillation erhält man daraus wasserhaltigen Weingeist, welchen man zu wiederholten Malen rectificirt und dabei den Theil, welcher zuerst destillirt, für sich auffängt. Derselbe besteht aus stärkerem Weingeist, welcher bei einer niederern Temperatur siedet, als Wasser. Durch Destillation allein kann der Alkohol nicht vollständig vom Wasser getrennt werden. Der stärkste Weingeist, welcher auf diese Weise erhalten werden kann, enthält noch 10 Proc. Wasser. Um wasserfreien oder absoluten Alkohol darzustellen, setzt man eine Verbindung zu, welche grosse Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Am geeignetsten hierzu ist frisch gebrannter Kalk, den man in kleine Stücke zerschlagen in einem Destillationsgefässe mit starkem Weingeiste übergiesst; nach längerem Stehen destillirt man den wasserfreien Alkohol ab.

Der Aethylalkohol kann künstlich aus seinen Elementen dargestellt werden. Durch directe Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht Acetylen, $C_2H_2$ (s. Seite 73), welches sich mit mehr Wasserstoff zu Aethylen vereinigt. Aethylengas wird von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, wodurch sich Aethylschwefelsäure bildet:



$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Mit Wasser gekocht, zerfällt dieselbe in Alkohol und Schwefelsäure:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche angenehm geistig riecht, und brennend schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0{,}8095$, bei $15{,}5^0 = 0{,}7939$, er siedet unter dem Normaldruck bei $78{,}4^0$. Durch die stärkste Kälte ($-100^0$) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssig; er brennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme, zieht Wasser mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt.

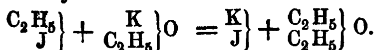
Der Alkohol löst Harze, Fette, flüchtige Oele und viele andere in Wasser unlösliche Körper; ebenso viele Salze und Gase sind darin löslich. Der Werth weingeisthaltiger Flüssigkeiten beruht auf ihrem Gehalte an Alkohol, und es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Menge desselben rasch und genau bestimmen zu können. Enthält der verdünnte Weingeist keinen

Zucker oder andere Körper aufgelöst, so ermittelt man die Stärke desselben dadurch, dass man sein specifisches Gewicht vermittelst des Aräometers bestimmt und dasselbe mit einer Tabelle vergleicht, welche den dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Gehalt an Alkohol angiebt. Da der Weingeist sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muss bei einer solchen Bestimmung die Temperatur genau beobachtet und eine Correctur angebracht werden, wenn die Temperatur verschieden von der ist, bei welcher das Instrument getheilt wurde.

Der Alkoholgehalt geistiger Getränke ist sehr verschieden. Die verschiedenen Arten von Branntwein enthalten 40 bis 50 Proc.; Weine 17 Proc. (Madeira und Portwein) bis zu 7 oder 8 Proc. (leichte deutsche und französische Weine); starke englische Biere enthalten 9 bis 8 Proc. und deutsche Biersorten gegen 4 Proc.

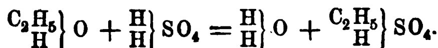
Wird Alkoholdampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, so tritt Zersetzung ein und es entstehen verschiedene Producte, wie Wasserstoff-, Sumpfgas, Aethylen, Benzol, Naphthalin u. s. w. Durch oxidirende Körper wird der Alkohol zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure verwandelt, die Alkalimetalle lösen sich in Alkohol unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung eines Aethylates, wie Kaliumäthylat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$. Mit vielen Säuren geht Alkohol namentlich beim Erwärmen doppelte Zersetzung ein, indem das Aethyl mit dem Wasserstoff der Säure seinen Platz wechselt.

Diäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Aether genannt wird, kann auf sehr verschiedene Art erhalten werden. Eine der einfachsten Reactionen ist die, dass man Aethyljodid auf Kaliumäthylat einwirken lässt, wobei das Aethyl des Jodäthyls mit dem Kalium seinen Platz wechselt:



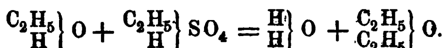
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Im Grossen gewinnt man den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol auf Schwefelsäure auf 140°, wobei zwei Reactionen stattfinden. Zuerst bildet sich Aethylschwefelsäure und Wasser:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder Wasserstoff für Aethyl ausgetauscht wird und Aether und Wasser entstehen:

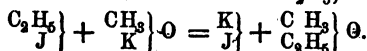


$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Das in den zwei Reactionen gebildete Wasser und der Aether destilliren ab, und Schwefelsäure bleibt zurück; lässt man daher fortwährend soviel Alkohol nachfliessen, als Aether und Wasser sich verflüchtigen, so bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht und brennend schmeckt. Er siedet bei 34,5°, hat das specif. Gew. 0,736 bei 0° und brennt mit leuchtender Flamme; mit Wasser ist er nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, und ein solches Gemisch ist als Arzneimittel unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannt. Der Aetherdampf ist 37 mal schwerer als Wasserstoff und kann wie Kohlendioxid aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden; der Dampf ist sehr leicht entzündlich und bildet mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge. Da der Aether wegen seines niederen Siedepunktes sich sehr leicht verflüchtigt, so muss man beim Handhaben grösserer Mengen die Vorsicht beobachten, brennende Körper fern zu halten. Oxidirende Körper greifen den Aether leicht an, und es entstehen dabei dieselben Producte wie aus dem Alkohol.

Gemischte Aether oder Aether, welche zwei verschiedene Radicale enthalten, entstehen, wenn man die Kalium- oder Natriumverbindung eines Alkohols mit dem Jodid eines anderen Radicals zusammenbringt; so erhält man aus Aethyljodid und Kaliummethylat den Methyläthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Methylschwefelsäure mit Aethylalkohol erhitzt wird. Die bis jetzt näher untersuchten einfachen und gemischten Aether sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

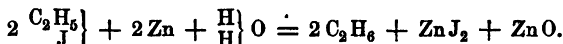
| | | | Siedepunkt. |
|---|---|---|---|
| Dimethyläther . . . . | $C_2H_6O$ | $= \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} O$ . . . | — 21° |
| Methyläthyläther . . | $C_3H_8O$ | $= \left.\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ . . . | + 12 |
| Diäthyläther . . . . | $C_4H_{10}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ . . . | 34,5 |
| Dipropyläther . . . . | $C_6H_{14}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\right\} O$ . . . | 85 |
| Methylamyläther . . | $C_6H_{14}O$ | $= \left.\begin{matrix}CH_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} O$ . . . | 92 |
| Aethylbutyläther . . | $C_6H_{14}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_4H_9\end{matrix}\right\} O$ . . . | 80 |
| Aethylamyläther . . | $C_7H_{16}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} O$ . . . | 112 |
| Dibutyläther . . . . | $C_8H_{18}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_4H_9\\ C_4H_9\end{matrix}\right\} O$ . . . | 104 |
| Aethylhexyläther . . | $C_8H_{18}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_6H_{13}\end{matrix}\right\} O$ . . . | 132 |
| Diamyläther . . . . | $C_{10}H_{22}O$ | $= \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} O$ . . . | 170 |

Aethan, Aethylwasserstoff, $C_2H_6$. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid und Zink auf 150°:



$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

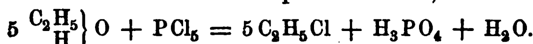
Aus Aethyljodid erhält man denselben dadurch, dass man es mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° erhitzt:



$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix}\right\} + 2\,Zn + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O = 2\,C_2H_6 + ZnJ_2 + ZnO.$$

Der Aethylwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist; mit seinem Volum Chlor gemischt bildet sich im zerstreuten Tageslicht als Hauptproduct Aethylchlorid, $C_2H_5Cl$; ein Ueberschuss von Chlor giebt weitere Substitutionsproducte, von welchen das letzte Trichlorkohlenstoff, $C_2Cl_6$, ist.

Aethylchlorid, $C_2H_5Cl$, erhält man, wenn man Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und erhitzt, oder wenn Alkohol in der Kälte auf die Chloride des Phosphors einwirkt, z. B.



$$5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} O + PCl_5 = 5\,C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei 12,5° siedet und mit schön grün gefärbter Flamme verbrennt.

Aethylbromid, $C_2H_5Br$, und Aethyljodid, $C_2H_5J$, stellt man dar, indem man Alkohol mit Phosphor und Brom oder Jod zusammenbringt. Das Aethyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72° siedet, und welche bei 0° das specifische Gewicht 1,946 hat. Dem Licht ausgesetzt färbt es sich durch Freiwerden von Jod braun. Es geht mit anderen Substanzen sehr leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufige Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

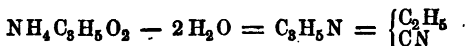
Aethylcyanid $\begin{cases} C_2H_5 \\ NC \end{cases}$ wird neben dem isomeren Propionitril aus Aethylverbindungen auf analoge Art erhalten wie Methylcyanid aus Methylverbindungen; sie bildet sich ferner, wenn eine Lösung von Aethylamin in Alkohol mit Aetzkali und Chloroform zusammengebracht wird:



$$C_2H_7N + CHCl_3 = C_3H_5N + 3\,HCl.$$

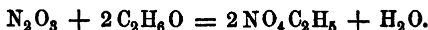
Das Aethylcyanid siedet bei 79° und riecht durchdringend, äusserst widerlich; durch Säuren wird es in Aethylamin und Ameisensäure zerlegt.

Das isomere Propionitril stellt man durch Destillation eines Gemisches Kaliumäthylsulfat und Kaliumcyanid; es siedet bei 98°, liefert mit Kalilauge gekocht, Ammoniak und Propionsäure und verbindet sich mit Wasserstoff zu Propylamin. Aus Ammoniumpropionat erhält man diese Verbindung, indem man demselben durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzieht:



$$NH_4C_3H_5O_2 - 2\,H_2O = C_3H_5N = \begin{cases} C_2H_5 \\ CN \end{cases}$$

Aethylnitrit, $C_2H_5NO_2$ (Salpeteräther), entsteht neben verschiedenen Oxydationsproducten, wenn man Alkohol mit Salpetersäure zusammenbringt oder wenn man Stickstofftrioxid in Alkohol leitet:



$$N_2O_3 + 2\,C_2H_6O = 2\,NO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Aethylnitrit siedet bei 18° und riecht angenehm nach Aepfeln. Eine weingeistige Auflösung dieser Verbindung bildet den Salpeteräther der Apotheken.

Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$. Um diesen Körper aus Alkohol und Salpetersäure darzustellen, muss man beide Verbindungen im ganz reinen Zustande und unter starker Abkühlung mischen. Enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so entsteht nur

Aethylnitrit, setzt man aber einen Körper zu, der die salpetrige Säure zerstört, wie Harnstoff, so erhält man Aethylnitrat. Dasselbe ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet.

Aethylhydrosulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ (Mercaptan), auch Schwefelalkohol genannt, da man es als Alkohol betrachten kann, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, erhält man durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid als farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und wie alle flüchtigen organischen Schwefelverbindungen einen höchst unangenehmen zwiebelartigen Geruch besitzt. Das Mercaptan tauscht seinen Wasserstoff sehr leicht gegen Metalle aus und bildet salzartige Verbindungen, welche Mercaptide genannt werden; die Quecksilberverbindung bildet weisse glänzende Krystalle, welche im Wasser unlöslich sind.

Aethylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht zum Mercaptan in derselben Beziehung wie Aether zu Alkohol; man erhält dieselbe, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid zusammenbringt. Es ist eine farblose sehr widerlich riechende Flüssigkeit, welche bei 91° siedet. Das Aethylsulfid verbindet sich mit Aethyljodid zu einer krystallinischen Verbindung, dem Aethylsulfinjodid, $3(C_2H_5)SJ$, in welcher man das Jod durch Chlor, Brom und Säureradicale ersetzen kann und so eine Reihe von Salzen erhält. Bringt man Aethylsulfinjodid mit Wasser und Silberoxid zusammen, so bildet sich Jodsilber und eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Aethylsulfinhydroxid, $\left.\begin{matrix}3(C_2H_5)S\\H\end{matrix}\right\}O$, enthält, welches grosse Aehnlichkeit mit Aetzkali hat und die Base der Aethylsulfinsalze ist.

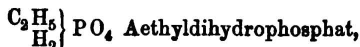
Aethylhydrosulfat oder Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$.

Wie schon früher erwähnt, erhält man diese Verbindung, wenn Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird oder wenn Aethylen sich in Schwefelsäure löst. Von überschüssiger Schwefelsäure lässt sich die Aethylschwefelsäure leicht trennen, indem man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt; unlösliches Baryumsulfat

scheidet sich ab, und die Lösung enthält Baryumäthylsulfat, aus dem man die freie Säure dadurch erhält, dass man das Baryum durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Aethylschwefelsäure ist eine syrupsdicke Flüssigkeit und verhält sich als einbasische Säure; ihre Salze krystallisiren leicht und sind alle in Wasser löslich; da sie leicht doppelte Zersetzungen eingehen, so benutzt man sie häufig, um andere Aethylverbindungen daraus darzustellen.

Di-Aethylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$, erhält man, wenn man den Dampf von Schwefeltrioxid in abgekühlten Aether leitet; die Bildung dieser Verbindung entspricht daher genau der Bildung der Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser. Das Di-Aethylsulfat ist eine nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, die nicht destillirt werden kann, und welche sich mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Alkohol umsetzt.

Aethylphosphate. In der dreibasischen Phosphorsäure können die drei Atome Wasserstoff nach einander wie durch einwerthige Metalle auch durch Aethyl ersetzt werden, und man erhält so die folgenden Verbindungen:


$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}PO_4$ Aethyldihydrophosphat,


$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}PO_4$ Diäthylhydrophosphat,


$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4$ Triäthylphosphat.

Die erste Verbindung ist eine zweibasische, die zweite eine einbasische Säure; das Triäthylphosphat erhält man durch Zusammenbringen von Aethyljodid mit Silberphosphat als farblose Flüssigkeit, welche bei 215° siedet.

Aethylcarbonate. Die zweibasische Kohlensäure bildet zwei Aethylverbindungen. Leitet man Kohlendioxid in eine weingeistige Lösung von Kaliumäthylat, so fällt ein weisses Salz nieder, das Kaliumäthylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}CO_3$. Die entspre-

chende Aethylkohlensäure ist im freien Zustande nicht bekannt, indem sie schnell in Alkohol und Kohlendioxid zerfällt. Das Di-Aethylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Aethyljodid und ist eine bei 126° siedende ätherisch riechende Flüssigkeit.

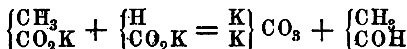
Aethylborat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BO_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, die mit schön grüner Flamme brennt; man erhält dieselbe, wenn man Borchlorid mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt.

Aethylsilicate. Die Kieselsäure bildet verschiedene Aethylverbindungen, welche durh Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure, $H_4SiO_4$, entsprechende Verbindung $4(C_2H_5)$, $SiO_4$ ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche angezündet unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Siliciumdioxid verbrennt

Aethylformiat oder Ameisensäureäther, $\left.\begin{matrix}COH\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, bildet sich, wenn Natriumformiat mit Weingeist und Schwefelsäure destillirt. Am besten stellt man den Aether dar durch Erhitzen von Alkohol, Oxalsäure und Glycerin; dabei bildet sich, wie schon erwähnt, Ameisensäure, die im Augenblicke des Freiwerdens mit dem Alkokol den Aether und Wasser bildet. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 55° siedet, angenehm nach Pfirsichen riecht und zur Darstellung von künstlichem Rum und Arrak benutzt wird.

## Acetylverbindungen.

Acetaldehyd, $C_2H_4O$. Um Aethylalkohol durch Oxydation in Aldehyd zu verwandeln, erhitzt man denselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Aldehyd bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumformiat erhitzt:



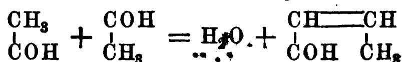
$$\begin{cases}CH_3\\CO_2K\end{cases} + \begin{cases}H\\CO_2K\end{cases} = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + \begin{cases}CH_3\\COH\end{cases}$$

Der Acetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche stark erstickend riecht, bei 21° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 0,801 hat und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Aus der Lösung eines Silbersalzes reducirt

Aldehyd metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel an der Gefässwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam in Berührung geht er unter Aufnahme von Wasserstoff wieder in Alkohol über; in Berührung mit der Luft absorbirt er Sauerstoff und verwandelt sich in Essigsäure; schnell geschieht dies unter Einfluss oxidirender Körper.

Der Aldehyd hat die Eigenschaft, sich leicht durch Zusammentreten mehrerer Molecüle zu polymeren Modificationen zu condensiren. Sehr viele Substanzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Carbonylchlorid, Zinkchlorid u. s. w., selbst wenn nur in kleiner Menge vorhanden, führen den Aldehyd unter Erwärmung in Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, über. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 124° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt. Destillirt man ihn mit den obigen Substanzen, so zerfällt er wieder in drei Molecüle Aldehyd. Der Metaldehyd, dessen Molecularformel nicht bekannt ist, entsteht durch Einwirkung derselben Körper bei einer Temperatur unter 0°. Er krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen; beim Erhitzen sublimirt es; erhitzt man ihn in verschlossenen Gefässen auf 115°, so entsteht wieder gewöhnlicher Aldehyd.

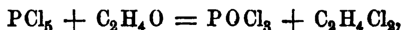
Erhitzt man Aldehyd mit einer Lösung von Zinkchlorid, so verwandelt er sich unter Wasserabgabe in Crotonaldehyd:



$$\begin{matrix}CH_3\\|\\COH\end{matrix} + \begin{matrix}COH\\|\\CH_3\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CH & = & CH\\| & & |\\COH & & CH_3\end{matrix}$$

Mit Ammoniak verbindet sich der Aldehyd zu einer weissen krystallinischen Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}$, welche Aldehydammoniak genannt wird; er geht ferner krystallisirbare Verbindungen mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle ein. Schüttelt man Aldehyd mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, so gesteht das Ganze zu einem Krystallbrei; ganz dasselbe Verhalten zeigen alle anderen Aldehyde.

In vielen Reactionen verhält sich der Aldehyd als das Oxid eines zweiwerthigen Radicals $C_2H_4$, welches man Aethyliden nennt; Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Aldehyd ein, und es bildet sich Phosphoroxichlorid und Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$:

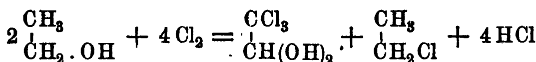


$$PCl_5 + C_2H_4O = POCl_3 + C_2H_4Cl_2,$$

welches bei 80° siedet und identisch ist mit dem einfach gechlorten Aethylchlorid.

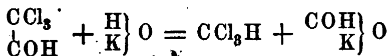
Acetal, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$, bildet sich neben Aldehyd, wenn Alkohol durch Braunstein und Schwefelsäure oxidirt wird, und kann ferner dadurch erhalten werden, dass man Aethylidenbromid auf Natriumäthylat einwirken lässt. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 104° siedet. Eine ähnliche Verbindung, das Dimethylacetal, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} O_2$, ist im rohen Holzgeist enthalten.

Chloral, $C_2Cl_3OH$, ist der Aldehyd der Trichloressigsäure und entsteht durch Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol; hierbei entstehen das sogenannte Chloralhydrat, $C_2Cl_3H(OH)_2$:



$$2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + 4\,Cl_2 = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH(OH)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 4\,HCl$$

Das Chloralhydrat bildet weisse Krystalle; concentrirte Schwefelsäure zerlegt es in Wasser und Chloral. Das letztere ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 99° siedet und stark reizend riecht. Wie der Aldehyd reducirt es ammoniakalische Silberlösungen und bildet mit den sauren Alkalisulfiten krystallisirte Verbindungen. Salpetersäure oxydirt es zu Trichloressigsäure. Wässerige Alkalien setzen sich damit zu einem Formiat und Chloroform um:



$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O = CCl_3H + \left.\begin{matrix} COH \\ K \end{matrix}\right\} O$$

Beim Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Schwefelsäure geht es in festes Metachloral über.

Das Chloralhydrat ist ein wichtiges Arzneimittel; es wirkt schmerzstillend und erzeugt ruhigen Schlaf. Seine Wirkung beruht darauf, dass es wie das Chloral selbst, durch das alkalisch reagirende Blut allmälig in Chloroform verwandelt wird.

## Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Verdünnte Essigsäure oder **Essig** ist schon seit sehr langer Zeit bekannt; die verschiedenen Bildungsweisen der Essigsäure sind schon oben ausführlich besprochen worden. Im Grossen stellt man die Essigsäure dar, entweder durch Oxidation von Alkohol oder durch trockne Destillation von Holz (Holzessig). Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxidirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann

in Essigsäure; derselbe Process findet statt, wenn gewisse stickstoffhaltige Substanzen gegenwärtig sind; Wein und Bier, welche solche Körper enthalten, werden daher, der Luft ausgesetzt, bald sauer. Bei dieser Essigjährung tritt eine eigenthümliche niedere Pflanzenbildung (*Mycoderma aceti*) auf, welche den Uebergang des Sauerstoffs der Luft zum Alkohol vermittelt.

Um Essig im Grossen darzustellen, benutzt man Wein, Bierwürze oder verdünnten Weingeist, welche man mit etwas Essig und Hefe versetzt in Fässern, die nur lose verschlossen sind, längere Zeit einer Temperatur von 24 bis 27° aussetzt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die weingeisthaltige Flüssigkeit langsam über mit Essig getränkte Holzspäne, mit welchen aufrechtstehende Fässer gefüllt sind, fliessen lässt. Die Flüssigkeit bietet hier der Luft eine grosse Oberfläche dar, und die Oxidation geht sehr rasch von statten (Schnellessigfabrikation). Reine Essigsäure erhält man durch Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet und bei + 17° zu weissen Krystallblättern erstarrt, weshalb man die concentrirte Essigsäure auch Eisessig nennt; sie riecht stechend sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut; mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Unterwirft man verdünnte Essigsäure der Destillation, so destillirt schwächere Säure über, und der Rückstand wird mehr und mehr concentrirt, bis zuletzt reiner Eisessig zurückbleibt. Die essigsauren Salze oder Acetate sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar.

Das Ammoniumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O$, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid; die wässerige Lösung desselben führt als Arzneimittel den Namen *Spiritus Mindereri*.

Das Kaliumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches auf 300° erhitzt zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu blätterig krystallinischer Masse erstarrt. Das Natriumsalz krystallisirt in grossen wasserhaltigen Krystallen, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + 3H_2O$, Aluminiumacetat und Eisenacetat finden als Beizmittel in der Fäberei und Kattundruckerei Verwendung.

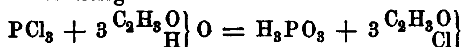
Das Bleiacetat oder Bleizucker, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$, ist eines der wichtigsten Bleisalze. Basische Bleisalze entstehen

durch Auflösen von Bleioxid in einer wässerigen Bleizuckerlösung; die so erhaltene Flüssigkeit führt den Namen Bleiessig. Der Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basischen Kupfersalze der Essigsäure. Das normalze Salz wird durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure in dunkelgrünen Krystallen erhalten, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\ Cu\end{matrix}\right\} O_2 + H_2O$; dasselbe bildet mit Kupferarsenit ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches als Malerfarbe unter dem Namen Schweinfurter Grün angewandt wird.

Die Salze der Essigsäure lassen sich leicht daran erkennen, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure entwickeln; setzt man zu diesem Gemische Alkohol, so entsteht Essigäther, der ebenfalls am Geruch kennbar ist. Die trocknen Acetate der Alkalimetalle geben mit Arsentrioxid erhitzt das widerlich riechende Kakodyl.

Aethylacetat, Essigäther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Destillation eines Acetates mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74⁰ siedet und einen sehr angenehmen, erfrischenden Geruch besitzt.

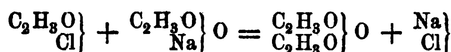
Acetylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\}$, entsteht, wenn die Chloride des Phosphors auf Essigsäure einwirken:



$$PCl_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\} O = H_3PO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55⁰ siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salzsäure. Aehnlich verhalten sich das Acetyljodid und Bromid.

Acetylacetat oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\} O$, wird erhalten, wenn Acetylchlorid auf ein wasserfreies Salz der Essigsäure einwirkt:

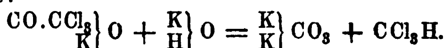


$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Na\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Anhydrid der Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138⁰ siedet; es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Bringt

man es unter guter Abkühlung mit Baryumdioxid zusammen, so bildet sich das Acetylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffdioxid ähnlich stark oxidirend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

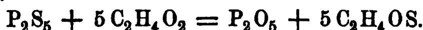
Lässt man Chlor auf kochende Essigsäure einwirken, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt, und man erhält je nach der Dauer der Einwirkung Monochloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CO.CH_2Cl\\H\end{matrix}\right\}O$, ein fester krystallinischer Körper, welcher bei 62° schmilzt und bei 186° siedet, Dichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CO.CHCl_2\\H\end{matrix}\right\}O$, und Trichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CO.CCl_3\\H\end{matrix}\right\}O$, welche ebenfalls krystallisiren; diese drei Verbindungen bilden wie Essigsäure Salze, Aether, Amide u. s. w. Mit einer Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, zusammengebracht, geht die Chloressigsäure wieder in Essigsäure über. Die Trichloressigsäure zerfällt mit Kalilauge erwärmt in Chloroform und Kaliumcarbonat:



$$\left.\begin{matrix}CO.CCl_3\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + CCl_3H.$$

Brom und Jodessigsäure sind ebenfalls bekannt.

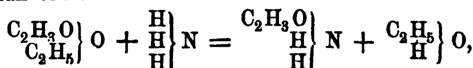
Thiacetsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht in der nämlichen Beziehung zu Essigsäure wie Mercaptan zu Alkohol; man stellt sie dar durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:



$$P_2S_5 + 5\,C_2H_4O_2 = P_2O_5 + 5\,C_2H_4OS.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft gelb färbt; sie riecht widerlich nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure und siedet bei 93°.

Acetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man, wenn Aethylacetat mit Ammoniak erhitzt wird:



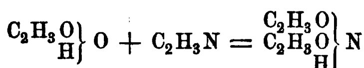
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn man Ammoniumacetat der Destillation unterwirft, welches dabei in Wasser und Acetamid zerfällt.

Das Acetamid ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet; es riecht eigen-

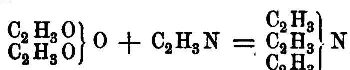
thümlich nach Mäusen. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es lässt sich aber auch in ihm 1 Atom durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure. Mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Acetonitril oder Methylcyanid. Erhitzt man Essigäther anstatt mit Ammoniak mit Aethylamin, so entsteht Aethylacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$.

Diacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man durch Erhitzen von Essigsäure mit Acetonitril:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_3N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$$

Erhitzt man Acetonitril mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Triacetamid:

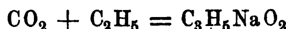


$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + C_2H_3N = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$$

Beide Amide sind wie das Acetamid farblose, krystallisirte Körper.

## Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff.

Der primäre Propylalkohol $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ ist in kleiner Menge im Fuselöl der Weintrebern, der Melasse und des Fruchtbranntweins enthalten; er siedet bei 96°; die primären Propylverbindungen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen. Bei der Oxidation liefert der Propylalkohol Propionsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Gewöhnlich stellt man diese Säure aus Propionitril dar (s. S. 296); sie entsteht ferner durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriumäthyl:



$$CO_2 + C_2H_5 = C_3H_5NaO_2$$

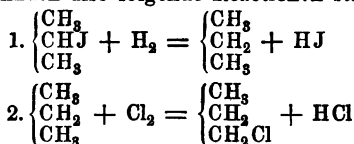
Die Propionsäure ist der Essigsäure sehr ähnlich; sie löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse und wird durch Calciumchlorid aus dieser Lösung abgeschieden.

Der secundäre **Propylalkohol** oder das **Dimethylcarbinol** $C\begin{cases}(CH_3)_2\\ H\\ OH\end{cases}$ siedet bei 84°; erhitzt man denselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man das **Isopropyljodid**, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet. Am besten stellt man diese Verbindung aus Glycerin dar. Glycerin $C_3H_8O_3$ ist ein dreiwerthiger Alkohol; erhitzt man dasselbe mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure, so tritt folgende Reaction ein:



$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2.$$

Bringt man das secundäre Propyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammen, so bildet sich **Propylwasserstoff** $C_3H_8$, ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Dasselbe wird im Lichte von Chlor angegriffen und es entsteht als erstes Substitutionsproduct das primäre Propylchlorid; bei dieser Umwandlung finden also folgende Reactionen statt:



$$1.\ \begin{cases}CH_3\\ CHJ\\ CH_3\end{cases} + H_2 = \begin{cases}CH_3\\ CH_2\\ CH_3\end{cases} + HJ$$

$$2.\ \begin{cases}CH_3\\ CH_2\\ CH_3\end{cases} + Cl_2 = \begin{cases}CH_3\\ CH_2\\ CH_2Cl\end{cases} + HCl$$

Erhitzt man dieses Propylchlorid mit Natriumacetat, so erhält das Propylacetat $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, welches mit Kalilauge gekocht, primären Propylalkohol und Kaliumacetat giebt.

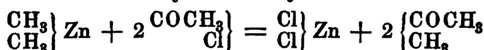
**Aceton**, $CO\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases}$. Das Aceton bildet sich durch Oxidation des secundären Propylalkohols und ferner, wenn essigsaure Salze der trocknen Destillation unterworfen werden, oder wenn die Dämpfe von Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden:



$$2\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ H\end{matrix}\right\}O = \begin{cases}CH_3CO\\ CH_3\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + CO_2.$$

Es ist im rohen Holzgeiste enthalten und kann synthetisch auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Wenn Zinkmethyl und Acetylchlorid aufeinander wirken:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2\left.\begin{matrix}COCH_3\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}Zn + 2\begin{cases}COCH_3\\ CH_3\end{cases}$$

2. Wenn Natriummethyl auf Kohlenmonoxid einwirkt:



$$2NaCH_3 + CO = CO\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} + Na_2.$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit, welche ätherisch riecht und bei 56° siedet. Mit Natriumhydrosulfit vereinigt es sich ähnlich wie Aldehyd zu einer krystallisirbaren Verbindung. In wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht nimmt es 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich wieder in secundären Propylalkohol.

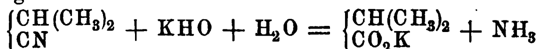
## Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff.

Wird Aethyljodid mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 150° erhitzt, so bilden sich Zinkjodid und der Kohlenwasserstoff $C_4H_{10}$, der dieser Bildungsweise nach, Diäthyl genannt wird. Das Diäthyl oder der normale Butylwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches sich bei 0° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche das specifische Gewicht 0,600 hat und die leichteste von allen bekannten Flüssigkeiten ist. Derselbe Kohlenwasserstoff findet sich in Auflösung im flüchtigsten Theile des amerikanischen Steinöles und dem Destillationsproducte der Steinkohlen. Von Chlor wird er im Lichte angegriffen und man erhält als erstes Substitutionsproduct Butylchlorid $C_4H_9Cl$, aus welchem man durch doppelte Zersetzung Butylalkohol und andere Butylverbindungen darstellen kann. In grösserer Menge erhält man diesen Alkohol, indem ein Gemenge von Calciumbutyrat und Formiat destillirt und den Aldehyd mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt; er siedet bei 115°. Bei der Oxidation liefert er Butylaldehyd und Buttersäure $\begin{cases} C_3H_7 \\ CO_2H \end{cases}$; dieselbe Säure findet sich neben Capron, Capryl und Caprinsäure in der Butter und ist ausserdem im Johannisbrote, in den Tamarinden und im Schweisse aufgefunden worden; in grösserer Menge bildet sie sich, wenn eine Lösung von Rohrzucker mit faulem Käse und Kreide gemischt längere Zeit einer Temperatur von 30° ausgesetzt wird. Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach ranziger Butter riecht und bei 160° siedet; das Aethylbutyrat oder der Buttersäureäther $\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ hat einen angenehmen Obstgeruch und dient zur Bereitung von künstlichem Rum.

Der secundäre Butylalkohol oder das Aethylmethylcarbinol $C\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$ wird durch Reduction des Erythrits, eines vierwerthigen Alkohols erhalten (siehe daselbst).

Im Fuselöle aus Runkelrübenmelasse und Fruchtbranntwein kommt der Isobutylalkohol $\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CH_2OH \end{matrix}\right.$ vor; derselbe riecht nach Fuselöl, siedet bei 109° und zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylalkohol.

Bei der Oxidation liefert der Gährungsbutylalkohol die Isobuttersäure $\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CO_2H \end{matrix}\right.$; dieselbe siedet bei 153°, ist der gewöhnlichen Buttersäure sehr ähnlich, riecht aber nicht so unangenehm. Dieselbe Säure erhält man, wenn man das secundäre Propyljodid mit Kaliumcyanid erhitzt und das so entstehende Isobutyronitril $\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CN \end{matrix}\right.$ mit weingeistiger Kalilösung kocht:



$$\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CN \end{matrix}\right. + KHO + H_2O = \left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CO_2K \end{matrix}\right. + NH_3$$

Sie entsteht ferner, wenn man in der Essigsäure an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff zweimal die Gruppe Methyl einführt (s. S. 283).

Der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol $C\left\{\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{matrix}\right.$, dessen Bildungsweise aus Chloracetyl und Zinkmethyl schon oben erwähnt wurde, bildet im wasserfreien Zustande weisse farblose Krystalle, welche geistig und zugleich nach Kampher riechen. Erhitzt man das Jodid derselben mit Zink und Wasser, so erhält man den Kohlenwasserstoff $C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right.$, das Trimethylmethan, ein Gas, welches sich vom isomeren Diäthyl dadurch unterscheidet, dass es sich erst bei — 15° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Die Constitution der Verbindungen mit 4 Atomen Kohlenstoff wird durch nachstehende aufgelöste Formeln noch deutlicher:

| Diäthyl oder normaler Butylwasserstoff | Normaler Butylalkohol | Secundärer Butylalkohol | Buttersäure |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |
| $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ |
| $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ |
| $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ |
| $CH_2$ | $CH_2$ | $CHOH$ | $CH_2$ |
| $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ |
| $CH_3$ | $CH_2OH$ | $CH_3$ | $CO_2H$ |

Trimethylmethan

$CH_3\ CH_3$

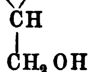


$CH$

$CH_3$

Gährungsbutylalkohol

$CH_3\ CH_3$



$CH$

$CH_2OH$

Tertiärer Butylalkohol

$CH_3\ CH_3$

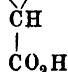


$COH$

$CH_3$

Isobuttersäure

$CH_3\ CH_3$



$CH$

$CO_2H$

## Verbindungen mit fünf Atomen Kohlenstoff.

Wie in dem Abschnitte über Isomerie schon erwähnt wurde, existiren drei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_5H_{12}$; von diesen ist bis jetzt nur Einer näher untersucht, welcher die Constitution $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{cases}$ hat.

Der Ausgangspunkt für die aus diesem Kohlenwasserstoff sich ableitenden Verbindungen ist der Amylalkohol $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_2H_4OH \end{cases}$ $= C_5H_{12}O$ ein Hauptbestandtheil des Fuselöls des Kartoffel- und Fruchtbranntweins; er ist eine farblose Flüssigkeit, welche unangenehm durchdringend riecht, etwas in Wasser löslich ist und bei 132° siedet; bei — 20° erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. Natrium und Kalium lösen sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natrium- oder Kaliumamylat. Mit Schwefelsäure bildet er Amylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} SO_4$; destillirt man dieselbe mit Amylalkohol, so erhält man den bei 176° siedenden Diamyläther.

Amylwasserstoff, $C_5H_{12}$, ist eine flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 30° siedet; sie bildet sich, wenn man Amyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt und ist im amerikanischen Steinöl und den Destillationsproducten der Steinkohlen enthalten. Durch Einwirkung von Chlor erhält man daraus Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$, welche Verbindung man auch aus dem Amylalkohol auf dieselbe Weise erhalten kann, wie Aethylchlorid aus Aethylalkohol. Die Darstellung des Amylbromides und Jodides ist ebenfalls ganz analog den entsprechenden Aethylverbindungen.

Amylacetat, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 140° siedet und erfrischend nach Bergamottbirnen riecht. Man erhält sie durch Destillation von Amylalkohol mit Schwe-

felsäure und Natriumacetat und verwendet sie in der Conditorei u. s. w. unter dem Namen **Birnöl**.

Diamyl, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$ oder $C_{10}H_{22}$, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Amyljodid:



$$2\,C_5H_{11}J + 2\,Na = C_{10}H_{22} + 2\,NaJ;$$

es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158° siedet und von Chlor leicht in Decatylchlorid, $C_{10}H_{21}Cl$, verwandelt wird; ersetzt man darin das Chlor durch Hydroxyl, so erhält man den Decatylalkohol, eine farblose ölige Flüssigkeit, welche angenehm wie die Blumen des wohlriechenden Seidelbastes (*Daphne odorata*) riecht.

Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$, ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet und findet sich namentlich in der Baldrianwurzel; zur Darstellung oxidirt man Amylalkohol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist und durchdringend nach faulem Käse riecht. Das Amylvalerat oder Valeriansäure-Amyläther $\left.\begin{matrix} C_4H_9O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ kommt im Handel unter dem Namen **Aepfelöl** vor.

## Verbindungen mit sechs bis zehn Atomen Kohlenstoff.

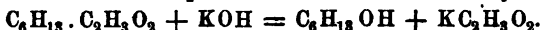
Der Hexylalkohol, $\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$, ist ebenfalls in kleiner Menge in dem Fuselöl des Weintrebernbranntweins aufgefunden worden. Die beste Quelle, um Hexylverbindungen darzustellen, ist der Hexylwasserstoff, welcher sich in grösserer Menge in dem leichter flüchtigen Antheile des Steinöls aus Pennsylvanien findet. Dieses Steinöl ist der Hauptsache nach ein Gemisch dieser homologen Kohlenwasserstoffe, und man hat bis jetzt fünfzehn derselben vom Aethylwasserstoff, $C_2H_6$, bis zum Pentadecatylwasserstoff, $C_{15}H_{32}$, darin nachgewiesen. Die untersten Glieder bis zum Butylwasserstoff, $C_4H_{10}$, sind für gewöhnlich gasförmig, lösen sich aber leicht in den höher siedenden auf; der Siedepunkt steigt regelmässig mit dem Kohlenstoffgehalte; die kohlenstoffreichsten sind bis jetzt noch nicht rein dargestellt, ein Gemisch derselben ist das Paraffin, eine feste, weisse, krystallinische Substanz, welche in den Destillationsproducten der Steinkohle und bituminösen Schiefer, sowie in einigen Steinölen, namentlich dem von Canada, sich findet. Alle diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie von oxidiren-

den Körpern, wie concentrirter Salpetersäure, sowie von Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen werden, weshalb man sie leicht von anderen Substanzen, welche sie begleiten, durch Behandeln mit starken Säuren befreien kann. Den Hexylwasserstoff erhält man aus dem Steinöl durch fortgesetzte fractionirte Destillation als eine wasserhelle, leichte, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 68° siedet und schwach ätherisch riecht. Chlor wirkt leicht darauf ein und giebt als erstes Substitutionsproduct ein Gemisch von primärem und secundärem Hexylchlorid, $C_6H_{13}Cl$; erhitzt man dasselbe in zugeschmolzenen Röhren mit Essigsäure und Kaliumacetat, so erhält man die Acetate als eine angenehm nach Bergamottbirnen riechende Flüssigkeit:



$$C_6H_{13}Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_{13}.C_2H_3O_2 + KCl.$$

Durch kochende Kalilauge wird dieselbe zersetzt unter Bildung von Kaliumacetat und primärem und secundärem Hexylalkohol:



$$C_6H_{13}.C_2H_3O_2 + KOH = C_6H_{13}OH + KC_2H_3O_2.$$

Der primäre Hexylalkohol siedet bei 150° und hat grosse Aehnlichkeit mit dem Amylalkohol.

Auf dieselbe Weise hat man aus dem gegen 100° siedenden Heptylwasserstoff, $C_7H_{16}$, den Heptylalkohol und andere Heptylverbindungen dargestellt.

Unter den Octylverbindungen sind ein primärer und ein secundärer Alkohol genauer untersucht.

Der primäre Octylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O$, findet sich als Essigäther in dem ätherischen Oele aus den Früchten des Bärenklaues (verschiedene Heracleumarten). Dieser Aether ist eine farblose, nach Apfelsinen riechende Flüssigkeit, die bei 207° siedet. Der durch Aetzkali daraus abgeschiedene Alkohol riecht durchdringend aromatisch und siedet bei 191°.

Methyl-Hexylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}CH.OH$, bildet sich, wenn Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt wird. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 181° siedet. Das Chlorid $C_8H_{17}Cl$ riecht angenehm nach Orangen.

Von den fetten Säuren, welche zu dieser Gruppe gehören, kommen Capron, Capryl und Caprinsäure in der Butter, im Cocosnussöl und anderen Fetten vor. Der sogenannte Oenanthäther, eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Wein erhalten wird und demselben den weinigen Geruch verleiht, ist ein Gemisch verschiedener Aetherarten, namentlich der Aethyl-

verbindungen der Capryl- und Caprinsäure. Die Oenanthylsäure bildet sich bei der Oxidation von Heptylalkohol, von Ricinusöl und anderen Fetten. Die Pelargonsäure ist im flüchtigen Oele von *Pelargonium roseum* enthalten.

### Verbindungen mit mehr als zehn Atomen Kohlenstoff.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, findet sich als Palmitinsäure-Cetyläther im Wallrath; das chinesische Wachs besteht aus dem Cerotinäther des Cerylalkohols, $C_{27}H_{56}O$, und das Bienenwachs aus dem Palmitinäther des Myricylalkohols, $C_{30}H_{62}O$. Aus diesen Aetherarten werden die Alkohole durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Alle drei sind feste krystallinische Körper, welche sich in ihren Reactionen dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich verhalten.

Die fetten Säuren mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur starre Körper, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. Die Laurinsäure kommt im fetten Lorbeeröl und die Myristinsäure in der Muskatbutter vor. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in der Natur sehr verbreitet und Hauptbestandtheile der meisten festen Fette. Die gewöhnlichen Stearinkerzen bestehen aus einem Gemisch dieser zwei Säuren.

---

## Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi.

### Stickstoffbasen.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man, wie schon erwähnt, die Stickstoffbasen oder Amine. Man theilt dieselben ein in:

1) Primäre Amine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Radical ersetzt ist, wie Aethylamin, $\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\H\\H\end{array}\right\}N$.

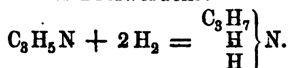
2) Secundäre Amine, wie Diäthylamin, $\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{array}\right\}N$, in welchen 2 Alkoholradicale enthalten sind.

3) Tertiäre Amine oder Ammoniak, welche an der Stelle von Wasserstoff 3 Alkoholradicale enthalten, z. B. Triäthylamin, $\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{array}\right\}N$.

Diese Verbindungen sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich, verbinden sich direct wie dieses mit Säuren zu Salzen und besitzen alkalische Reaction. Die Bildung derselben kann auf verschiedene Weise stattfinden.

1) Durch Erhitzen eines Aethers der Cyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$, z. B. Aethylcyanat, $\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, mit Aetzkali erhält man ein primäres Amin: $\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + K_2CO_3$.

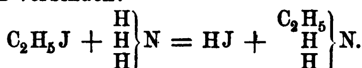
2) Die Nitrile der fetten Säuren verbinden sich mit Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens:



$$C_3H_5N + 2H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

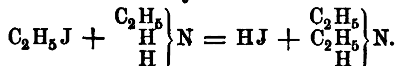
Aus Acetonitril entsteht Propylamin.

3) Die Jodide der Alkoholradicale geben mit Ammoniak erhitzt Jodwasserstoff und ein Amin, welche bei letzterem sich zu einem Salz verbinden:



$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

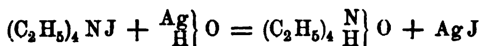
Wird das so erhaltene Aethylamin wieder mit Aethyljodid erhitzt, so wird ein zweites Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, und man erhält Diäthylamin:



$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Diäthylamin derselben Reaction unterworfen giebt Triäthylamin. Wie Ammoniak sich direct mit Jodwasserstoff vereinigt zu Ammoniumjodid, so verbinden sich die tertiären Amine mit Aethyljodid zu Tetraäthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$.

Diese Reactionen verlaufen indess nicht so einfach, wie hier angenommen ist, sondern, wenn man ein Alkoholjodid mit Ammoniak erhitzt, bilden sich neben dem primären Amin auch die anderen Verbindungen. Die jodwasserstoffsauren Salze der Amine werden durch Aetzkali zersetzt, und die Basen werden frei; auf Tetraäthylammoniumjodid sowie analoge Verbindungen aber hat Kalilauge keine Einwirkung; feuchtes Silberoxid zersetzt diese Jodide und erzeugt ein Hydroxid:



$$(C_2H_5)_4NJ + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_4\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O + AgJ$$

Diese Hydroxide sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, lösen sich leicht in Wasser zu stark alkalischen und ätzenden Flüssigkeiten, welche mit Metallsalzen ähnliche Reactionen wie Aetzkali geben, und wie dieses schön krystallisirte Salze bilden.

Gemischte Amine erhält man, wenn man mit den Jodiden verschiedener Radicale auf ein primäres Amin einwirkt. Alle Stickstoffbasen geben mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze, und ihre schwefelsauren Salze verbinden sich mit Aluminiumsulfat zu Alaunen, welche isomorph mit dem gewöhnlichen Alaun sind. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten dieser Basen nebst Formel und Siedepunkt aufgeführt:

## Primäre Amine.

| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Methylamin | $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | unter 0° |
| Aethylamin | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 18,7° |
| Propylamin | $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 49,7° |
| Butylamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 69° |
| Amylamin | $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 94° |
| Hexylamin | $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 126° |
| Heptylamin | $\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 146° |
| Octylamin | $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | 170° |

### Secundäre Amine.

| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Dimethylamin . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 8,5° |
| Methyläthylamin . . . . . | $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | — |
| Diäthylamin . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 57,5° |
| Diamylamin . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 170° |

### Tertiäre Amine.

| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Trimethylamin . . . . . . | $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 4,5° |
| Triäthylamin . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 91° |
| Diäthylamylamin . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 154° |
| Triamylamin . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 257° |
| Methyläthylamylamin . . . | $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ . . . . . | 135° |

Ausser diesen Basen, welche primäre Radicale enthalten, kennt man auch solche mit secundären Radicalen, dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit den ersteren, sind aber noch wenig untersucht.

Wenn man diese Verbindungen vergleicht, so sieht man, dass in vielen Fällen mehrere Basen dieselbe procentige Zusammensetzung haben; so ist $C_3H_9N$ die empirische Formel für Trimethylamin, Aethylmethylamin und Propylamin. Man kann aber die Constitution einer solchen Verbindung sehr leicht fest-

stellen, wenn man dieselbe so lange mit Aethyljodid oder einem anderen Alkoholjodid behandelt, bis die flüchtige Ammoniakbase in die nichtflüchtige Ammoniakbase verwandelt ist und durch die Analyse dann findet, wieviel Wasserstoffatome durch das Alkoholradical ersetzt worden sind.

## Phosphorbasen.

Die Verbindungen besitzen eine ähnliche Constitution wie die Amine; wie die letzteren sich vom Ammoniak ableiten, so lassen sich die letzteren Phosphorwasserstoff beziehen.

**Triäthylphosphin**, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P$, erhält man, wenn Zinkäthyl mit Phosphortrichlorid zusammengebracht wird, wobei Aethyl und Chlor ihre Plätze austauschen; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 127,5° siedet und einen durchdringenden Geruch hat, der in verdünntem Zustande angenehm hyacinthenartig ist. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, häufig unter Entzündung, und mit Schwefel und Chlor, wodurch es sich von den Stickstoffbasen unterscheidet. Mit Säuren verbindet es sich wie Ammoniak direct zu Salzen, welche nur schwer krystallisiren. Mit Aethyljodid vereinigt es sich zu Tetraäthylphosphoniumjodid $(C_2H_5)_4PJ$, einem weissen, krystallinischen Salze, aus welchem durch feuchtes Silberoxid das stark ätzende und alkalische Teträthylphosphoniumhydroxid entsteht.

## Arsenbasen.

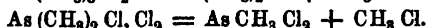
Die Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen verhalten sich etwas verschieden von den vorhergehenden; man kann dieselben vom Arsenchlorid ableiten, in welchem das Chlor zum Theil oder ganz durch Alkoholradicale ersetzt ist. So kennt man folgende Methylverbindungen:

| | |
|---|---|
| $As\,CH_3\,CH_3\,CH_3$ | Trimethylarsin |
| $As\,CH_3\,CH_3\,Cl$ | Arsendimethylchlorid |
| $As\,CH_3\,Cl\,Cl$ | Arsenmonomethyldichlorid |
| $As\,Cl\,Cl\,Cl$ | Arsentrichlorid. |

Wie im Arsenchlorid das Chlor durch andere Elemente ersetzt werden kann, so kann dies auch in den zwei anderen Chloriden statthaben, und dieselben verhalten sich in ihren Reactionen wie die Chloride arsenhaltiger Radicale; das Arsendimethyl ist einwerthig und Arsenmonomethyl zweiwerthig. Die oben angeführten Verbindungen verbinden sich direct mit einem Molecül Chlor, ähnlich wie Phosphortrichlorid sich damit zu Phosphorpentachlorid vereinigt und ähnlich wie dieses zerfallen sie beim Erhitzen, wobei aber Methylchlorid austritt:



$$As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl$$



$$As(CH_3)_2Cl, Cl_2 = AsCH_3Cl_2 + CH_3Cl.$$

Man kann so vom Trimethylarsin leicht zu Arsendimethyl und Arsenmonomethyl übergehen.

Trimethylarsin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 120° siedet; man erhält es durch Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Arsen und Natrium. Es verbindet sich direct mit Methyljodid zu Tetramethylarsoniumjodid, aus der man das stark alkalische Hydroxid leicht erhalten kann. Dem Triäthylphosphin ähnlich verbindet sich das Trimethylarsin direct mit Chlor und Sauerstoff.

## Arsendimethylverbindungen.

Die Bildung des Arsendimethylchlorids ist schon oben angegeben; erhitzt man dasselbe mit Zinn, so erhält man das freie Radical Arsendimethyl oder Kakodyl, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\right\}$, eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet. Destillirt man Kaliumacetat mit arseniger Säure, so erhält man eine Flüssigkeit, Alkarsin genannt, welche hauptsächlich aus Kakodyloxid besteht und etwas freies Kakodyl enthält, weshalb sie auch selbstentzündlich ist.

Dieselbe besitzt wie alle hierher gehörigen flüchtigen Verbindungen einen durchdringenden, furchtbar widerlichen Geruch und ist äusserst giftig; vermittelst dieser Reaction kann man die geringste Menge von Arsentrioxid nachweisen. Bei langsamer Oxidation verwandelt sich das Alkarsin in Kakodylsäure, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Krystalle bildet, geruchlos und nicht giftig ist. Die Kakodylsäure ist in Wasser löslich und bildet krystallisirbare Salze.

## Antimonbasen.

Dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit den Arsenbasen. Destillirt man Aethyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium, so erhält man das Triäthylstibin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sb$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158,5° siedet und sich an der Luft von selbst entzündet. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor.

## Wismuthbasen.

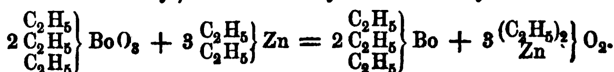
Das Triäthylbismuthin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bi$, entsteht, wenn Jodäthyl auf Wismuthkalium einwirkt. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt und an der Luft sich entzündet.

---

## Verbindungen der Alkoholradicale mit Bor und Silicium.

Von diesen Verbindungen sind besonders die Aethylverbindungen genauer untersucht.

Boräthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bo$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 95° siedet, einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt, sich an der Luft entzündet und mit schön grüner Flamme brennt. Zur Darstellung dieses Körpers mischt man Aethylborat mit Zinkäthyl, wobei Boräthyl und Zinkäthylat entstehen:



$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BoO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bo + 3\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Siliciumäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Si$, wird erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche von Salpetersäure nicht angegriffen wird und bei 150° siedet.

Von Chlor wird es unter Salzsäureentwickelung angegriffen und als erstes Chlorsubstitutionsproduct erhält man das einfachgechlorte Siliciumäthyl, $SiC_8H_{19}Cl$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche sich wie das Chlorid eines einatomigen Radicals verhält, indem es mit Kaliumacetat erhitzt einen Aether der Essigsäure giebt, welche, mit weingeistiger Aetzkalilösung gekocht, sich in einen alkoholartigen Körper verwandelt. Hiernach muss man das Siliciumäthyl als Nonylwasserstoff betrachten, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | | Siedepunkt |
|---|---|---|
| Nonylwasserstoff | $C_9H_{20}$ | 137° |
| Nonylchlorid | $C_9H_{19}Cl$ | 196° |
| Nonylacetat | $\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ | 210° |
| Nonylalkohol | $\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$ | — |
| Siliciumäthyl oder Siliconony1wasserstoff | $SiC_8H_{20}$ | 150° |
| Siliconony1chlorid | $SiC_8H_{19}Cl$ | 185° |
| Siliconony1acetat | $\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ | 211° |
| Siliconony1alkohol | $\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$ | 190° |

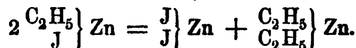
Der Siliconony1alkohol ist eine farblose, nach Kampfer riechende Flüssigkeit.

---

## Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$. Dieser wichtige Körper, welcher im Vorhergehenden schon öfter erwähnt worden ist, bildet sich,

wenn Zink mit Jodäthyl erhitzt wird, wobei zuerst eine nicht flüchtige, krystallisirte Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn$, entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen in Zinkjodid und Zinkäthyl zerfällt:

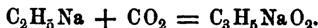


$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn.$$

Das Zinkäthyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, sich an der Luft entzündet und mit hellleuchtender Flamme, unter Abscheidung weisser Wolken von Zinkoxid, verbrennt. Tritt Sauerstoff nur allmälig hinzu, so verwandelt es sich in weisses festes Zinkäthylat, $\left.\begin{matrix}Zn\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$. Wasser zersetzt es rasch, wobei sich Zinkhydroxid ausscheidet und Aethylwasserstoff entweicht. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt; Beispiele hiervon sind im Vorhergehenden schon öfter erwähnt. Zinkmethyl und Zinkamyl haben grosse Aehnlichkeit mit dem Zinkäthyl. Von den Verbindungen der Alkoholradicale mit den übrigen Metallen besitzen die des Aluminiums, Bleies und Zinns grosse Aehnlichkeit mit den Zinkverbindungen.

Quecksilbermethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg$, und Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg$, sind farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeiten, welche ausserordentlich giftig sind und sich an der Luft nicht von selbst entzünden.

Natriumäthyl, $C_2H_5Na$. Natrium wirkt leicht auf Zinkäthyl ein; es scheidet sich Zink ab, und man erhält eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl; es ist bis jetzt nicht gelungen, das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlendioxid verbindet sich dasselbe direct zu Natriumpropionat:



$$C_2H_5Na + CO_2 = C_3H_5NaO_2.$$

Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise und ist ebenfalls nur in Verbindung mit Zinkäthyl bekannt; ganz dasselbe Verhalten zeigen die Methylverbindungen der Alkalimetalle.

## Verbindungen der zweiwerthigen Alkoholradicale.

Wie schon früher erwähnt, sind die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}$ nicht gesättigte Verbindungen; in denselben sind noch zwei der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs frei; dieselben vereinigen sich daher direct mit 2 Atomen Chlor, Brom u. s. w. sowie mit einem Molecül einer Säure und gehen dadurch in gesättigte Verbindungen über.

Das Anfangsglied der Reihe, das Methylen, ist unbekannt, aber einige seiner Verbindungen wie Methylenjodid u. s. w. sind dargestellt.

Aethylen, $C_2H_4$. Das Aethylen oder ölbildende Gas ist schon unter Kohlenstoff beschrieben worden; es bildet sich bei der trocknen Destillation von Steinkohle und vielen anderen organischen Körpern. Am besten stellt man es aus Aethylalkohol dar, welchen man mit seinem vierfachen Volum Schwefelsäure vermischt und dazu so viel Sand zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht, wodurch das Ueberschäumen, welches sonst eintreten würde, vermieden wird. Beim Erhitzen treten aus dem Alkohol die Elemente des Wassers aus, und Aethylen entweicht als Gas. Das Aethylen verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe und deren Wasserstoffsäuren und im letztern Falle entstehen Aethylchlorid, -Bromid oder -Jodid. Von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt, indem sich Aethylschwefelsäure bildet.

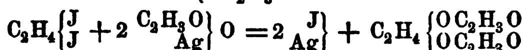
Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$. Mischt man Aethylen mit Chlorgas, so vereinigen sie sich zu einer öligen, farblosen Flüssigkeit, dem Aethylendichlorid, welches bei 82,5° siedet, unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether auflöst.

Wirkt ein Ueberschuss von Chlor auf Aethylenchlorid, so entstehen Chlorsubstitutionsproducte, deren letztes Glied Trichlorkohlenstoff, $C_2Cl_6$, ist, dieselbe Verbindung, welche man durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid erhält. Mit weingeistiger Kalilösung erwärmt tritt aus dem Aethylendichlorid Salzsäure aus, und es entsteht zuerst Vinylchlorid, $C_2H_3Cl$, welchem bei weiterer Einwirkung von Aetzkali nochmals Salzsäure entzogen wird, so dass Acetylen, $C_2H_2$ entsteht.

Das Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen und Brom: es ist eine dem Chlorid

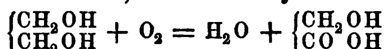
ähnliche Flüssigkeit, welche bei 129⁰ siedet. Schwieriger vereinigt sich das Aethylen mit Jod; um das Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$, darzustellen, muss man das Gas über erwärmtes Jod leiten oder die Einwirkung im Sonnenlichte vor sich gehen lassen. Das Jodid ist ein fester Körper, welcher in weissen Nadeln krystallisirt.

Aethylenalkohol oder Aethylglycol, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Silberacetat wirkt auf Aethylenjodid lebhaft ein, und es entsteht Aethylendiacetat, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$:



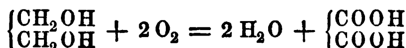
$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}J\\Ag\end{matrix}\right\} + C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$$

Dieser Aether wird durch Kochen mit Baryt oder Kalilösung zersetzt, und es entsteht der Aethylenalkohol, eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche süss schmeckt und sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischt. Der Aethylenalkohol hat bei 0⁰ das specifische Gewicht 1,125 und siedet bei 197,5⁰; er ist leicht oxidirbar; bringt man die wässerige Lösung mit Platinschwarz zusammen, so entsteht Glycolsäure:



$$\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\right. + O_2 = H_2O + \left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CO\,OH\end{matrix}\right.$$

Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwacher Salpetersäure in der Kälte; beim Erwärmen wird Oxalsäure gebildet:



$$\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\right. + 2\,O_2 = 2\,H_2O + \left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

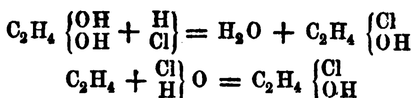
Wie man sieht, sind diese Reactionen genau analog der Bildung von Essigsäure aus Alkohol; aber während der Alkohol des einwerthigen Aethyls nur eine einbasische Säure liefert, giebt der zweiwerthige Aethylenalkohol eine einbasische und eine zweibasische Säure. Auch der Aldehyd der Oxalsäure, das Glyoxal, $C_2H_2O_2$, ist bekannt, welche aus dem Glycol durch Austritt von vier Atomen Wasserstoff entsteht. Natrium wirkt auf Glycol leicht ein, wobei der Wasserstoff des Hydroxyls durch das Metall ersetzt wird und man die Verbindungen



$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right. \text{ und } C_2H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$$

erhält. Durch Einwirkung eines Alkoholjodids erhält man daraus die Aether des Glycols, z. B. Diäthylglycol, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$

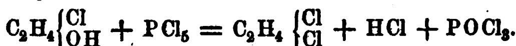
$= \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O_2$. Diese Substanz ist isomer mit Acetal (s. S. 288), welches sich vom Aldehyd ableitet. Wird Glycol mit Salzsäure erhitzt, so wird ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt, und man erhält das Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4 \begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$. Dieselbe Verbindung bildet sich durch directe Vereinigung von Aethylen mit unterchloriger Säure:



$$C_2H_4 \begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = H_2O + C_2H_4 \begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$$

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} O = C_2H_4 \begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$$

Erhitzt man dasselbe mit Phosphorpentachlorid, so erhält man Aethylendichlorid:

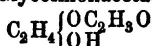


$$C_2H_4 \begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_2H_4 \begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + HCl + POCl_3.$$

Wie man sieht, verhält sich das Glycol dem Aethylalkohol völlig analog, unterscheidet sich aber dadurch von demselben, dass es als Verbindung eines zweiwerthigen Radicals, zwei Chloride, zwei Aether derselben Säure u. s. w. bildet.

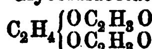
So kennen wir zwei Acetate:

Glycolmonacetat



$$C_2H_4 \begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}$$

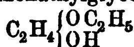
Glycoldiacetat



$$C_2H_4 \begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$$

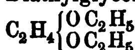
und zwei Aethyläther:

Monäthylglycol



$$C_2H_4 \begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$$

Diäthylglycol



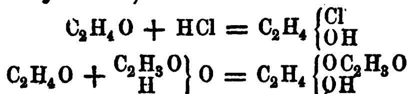
$$C_2H_4 \begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

Aethylenoxid, $C_2H_4O$. Aetzkali wirkt heftig auf Aethylenchlorhydrin ein, es entzieht demselben die Elemente der Salzsäure und bildet Aethylenoxid:



$$C_2H_4 \begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4O.$$

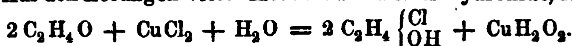
Dasselbe ist eine farblose, bei 13,5° siedende Flüssigkeit, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt. Diese Verbindung ist stark basisch und verbindet sich direct mit Säuren zu einem Glycoläther, z. B.:



$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4 \begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$$

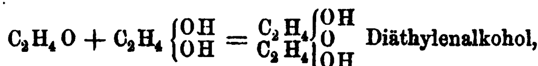
$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} O = C_2H_4 \begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}$$

Aus den Lösungen vieler Metallsalze fällt es Hydroxide, z. B.

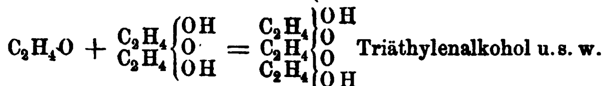


$$2\,C_2H_4O + CuCl_2 + H_2O = 2\,C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + CuH_2O_2.$$

Auch mit Ammoniak und den Aminen verbindet es sich direct und bildet eine Reihe von Verbindungen, welche alle stark basische Eigenschaften haben. Ferner vereinigt es sich mit Wasser zu Glycol und mit Glycol selbst, wobei Polyäthylenglycole entstehen, wie:



$$C_2H_4O + C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases}$$ Diäthylenalkohol,



$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\O\\OH\end{cases}$$ Triäthylenalkohol u. s. w.

Das Aethylenoxid ist isomer mit Aldehyd, und wie dieses verbindet es sich mit Wasser und erzeugt Aethylalkohol. Schon früher wurde erwähnt, dass man im Aldehyd ein zweiwerthiges Radical, das Aethyliden, annehmen kann, welches isomer mit Aethylen ist. Der Unterschied zwischen diesen zwei Reihen ist leicht einzusehen; im Aethylen sind mit jedem Kohlenstoffatome zwei Atome Wasserstoff; im Aethyliden ist ein Kohlenstoffatom mit einem, das andere mit drei Wasserstoffatomen vereinigt, und wir haben daher folgende zwei isomere Reihen:

| Aethylidenreihe | | Aethylenreihe | |
|---|---|---|---|
| Aldehyd . . . . . | $\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$ | Aethylenoxid . . | $\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}O$ |
| Aethylidenchlorid . | $\begin{cases}CH_3\\CHCl_2\end{cases}$ | Aethylenchlorid . | $\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$ |
| Acetal . . . . . . . | $\begin{cases}CH_3\\CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\end{cases}$ | Diäthylglycol . . | $\begin{cases}CH_2OC_2H_5\\CH_2OC_2H_5\end{cases}$ |

Die Verbindungen des Aethylens mit den Elementen der Stickstoffgruppe sind sehr zahlreich; das zweiwerthige Aethylen ersetzt 2 Atome Wasserstoff in 2 Molecülen Ammoniak oder den Aminen der Alkoholradicale und erzeugt so primäre, secundäre und tertiäre Diamine und Ammoniumverbindungen, ganz entsprechend wie das Aethyl. Die Aethylendiamine sind flüchtige Basen, die man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylendibromid erhält. Man kennt ferner Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

## Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n} + 2$.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich dem Aethylen ganz analog:

1. Aus den einwerthigen Alkoholen, welchen man durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht, z. B.:



$$C_5H_{12}O - H_2O = C_5H_{10}$$

2. Aus den einwerthigen Chloriden, Jodiden u. s. w. durch Austritt von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w.:

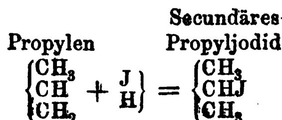


$$C_6H_{13}J + KOH = C_6H_{12} + KJ + H_2O$$

Die secundären und tertiären Verbindungen sind besonders zu diesen Zersetzungen geneigt.

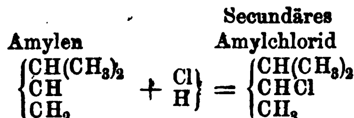
3. Bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen; sie bilden daher einen Hauptbestandtheil des Steinkohlen- und Holztheers. Ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vereinigt sich wie das Aethylen direct mit den Elementen der Chlorgruppe; ein jeder bildet ein Glycol oder zweiwerthigen Alkohol:

Sie gehen ebenfalls directe Verbindung mit den Wasserstoffsäuren ein; während aber Aethylen in diesem Falle primäre Verbindungen giebt, erhält man aus den anderen Kohlenwasserstoffen secundäre oder auch tertiäre Chloride, Jodide u. s. w. Die Ursache, warum bei der Addition dieser Säure keine primäre Verbindungen entstehen, ist einfach die, dass von den zwei freien Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs die eine sich am einen Endgliede der Atomkette, und die zweite am nächsten Kohlenstoffatome befindet:



Propylen — Secundäres Propyljodid

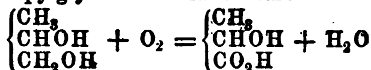
$$\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} J \\ H \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{Bmatrix}$$



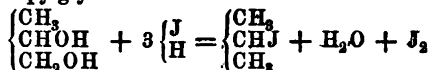
Amylen — Secundäres Amylchlorid

$$\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} Cl \\ H \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CHCl \\ CH_3 \end{Bmatrix}$$

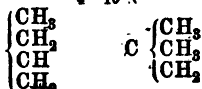
Aus demselben Grunde geben die Glycole mit Ausnahme von Aethylglycol bei der Oxidation nur eine einbasische Säure.



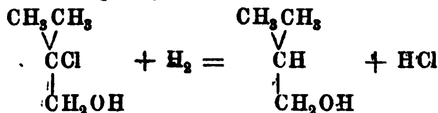
Die Glycole bilden wie Aethylalkohol zwei Reihen von Aether und ein Chlorhydrin, welches mit Aetzkali das betreffende Oxid giebt. Diese Oxide verbinden sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande zu secundären Alkoholen und die Alkohole selbst werden von Jodwasserstoff in secundäre Jodide übergeführt:



Der Theorie nach können bei diesen Kohlenwasserstoffen eine grosse Anzahl von Isomerien auftreten; dieselben sind aber noch wenig untersucht. So kennt man zwei Butylene $C_4H_8$, welche den zwei isomeren $C_4H_{10}$ (s. Seite 290) entsprechen:



Das erste dieser Butylene entsteht aus dem secundären Butylalkohol; es siedet bei + 3° und verbindet sich mit Jodwasserstoff wieder zu secundärem Butyljodid. Das zweite Butylen, welches bei — 7° kocht, leitet sich vom tertiären Butylalkohol ab und giebt durch Vereinigung mit Jodwasserstoff wieder das tertiäre Jodid. Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu einem Chlorhydrin, welches durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Gährungsbutylalkohol verwandelt wird:



Die genauer bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n}$ sind folgende:

| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Aethylen . . . | $C_2H_4$ | — |
| Propylen . . . | $C_3H_6$ | — |
| Butylen . . . . | $C_4H_8$ | + 3° |
| Amylen . . . . | $C_5H_{10}$ | 35° |
| Hexylen . . . . | $C_6H_{12}$ | 69° |
| Heptylen . . . | $C_7H_{14}$ | 95° |
| Octylen . . . . | $C_8H_{16}$ | 125° |
| Decatylen . . . | $C_{10}H_{20}$ | 160° |
| Ceten . . . . . | $C_{16}H_{32}$ | 275° |
| Ceroten . . . . | $C_{27}H_{54}$ | |
| Melen . . . . . | $C_{30}H_{60}$ | |

Die zweiwerthigen Alkohole machen in Betreff ihrer Siedepunkte eine merkwürdige Ausnahme von allen anderen homologen Reihen, indem bei den vier ersten Gliedern der Siedepunkt mit dem steigenden Gehalte an Kohlenstoff niedriger wird. Die bis jetzt dargestellten Glycole sind die folgenden:

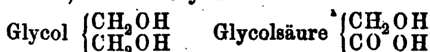
| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Aethylenalkohol . . | $C_2H_6O_2$ | 197,5° |
| Propylenalkohol . . | $C_3H_8O_2$ | 188° |
| Butylenalkohol . . | $C_4H_{10}O_2$ | 183° |
| Amylenalkohol . . | $C_5H_{12}O_2$ | 177° |
| Hexylenalkohol . . | $C_6H_{14}O_2$ | 207° |
| Octylenalkohol . . | $C_8H_{18}O_2$ | 237° |

### Milchsäurereihe:

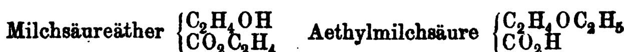
| | |
|---|---|
| Glycolsäure . . . . | $C_2H_4O_3$ |
| Milchsäure . . . . | $C_3H_6O_3$ |
| Butylactinsäure . . | $C_4H_8O_3$ |
| Valerolactinsäure . | $C_5H_{10}O_3$ |
| Leucinsäure . . . . | $C_6H_{12}O_3$ |

Genau wie aus den einwerthigen Alkoholen durch Oxidation die fetten Säuren entstehen, so werden aus den zweiwerthigen Glycolen, indem in ihnen 1 Atom Sauerstoff an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff tritt, eine Reihe einbasischer Säuren erhalten, welche man nach dem am besten untersuchten Gliede die Milchsäurereihe nennt. Wie die Glycole enthalten diese Säuren zweimal die Gruppe HO; dieselbe ist einmal im Car-

boxyl enthalten und das zweitemal mit Kohlenstoff auf dieselbe Weise verbunden, wie im Glycol:



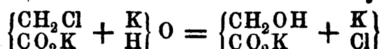
Hieraus erklärt es sich, dass die Säuren dieser Reihe sich halb wie ein Alkohol und halb wie eine Säure verhalten. Man kann z. B. in der Milchsäure den Wasserstoff des Carboxyls durch Alkoholradicale ersetzen und erhält dadurch einen neutralen Aether der Milchsäure; aber man kann ebenso auch an die Stelle des Wasserstoffs im Hydroxyl ein Alkoholradical einführen und erhält so eine ätherartige Verbindung, welche eine ebenso starke Säure ist wie die Milchsäure selbst:





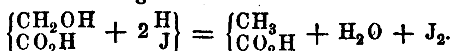
Die Säuren dieser Reihe stehen in naher Beziehung zu den fetten Säuren, und man kann durch einfache Reactionen die Glieder der zwei Reihen leicht in einander überführen.

Kocht man das Kaliumsalz der Monochloressigsäure mit Kalilauge, so erhält man das Kaliumsalz der Glycolsäure:

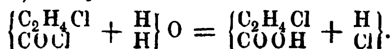


Das Chlor wechselt dabei seinen Platz mit Hydroxyl.

Erwärmt man Glycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entsteht Essigsäure:



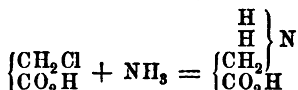
Wenn Phosphorchlorid auf Milchsäure einwirkt, so werden die beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt, und das so erhaltene Lactylchlorid zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure; das Lactylchlorid verhält sich also halb wie das Chlorid eines Alkohols, halb wie ein Säurechlorid:



## Glycolsäure, $C_2H_4O_3$.

Die verschiedenen Bildungsweisen dieser Säure sind schon oben erwähnt; sie bildet eine krystallinische, zerfliessliche Substanz, welche mit Phosphorchlorid sich in Glycolylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\Cl\end{matrix}\right\}$, verwandelt, eine Verbindung, welche identisch mit Monochloracetylchlorid ist und mit Wasser in Monochloressigsäure und Salzsäure zerfällt.

Glycocoll oder Amidoessigsäure, $C_2H_5NO_2$ (Leimzucker). Wird thierischer Leim mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man daraus eine süssschmeckende Substanz, den sogenannten Leimzucker; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Monochloressigsäure mit Ammoniak erhitzt wird:

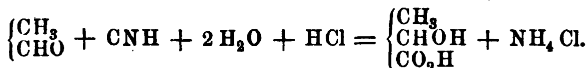


$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_3 = \left.\begin{matrix}H\\H\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N$$

Das Glycocoll ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und es findet sich in solchen Verbindungen in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

## Milchsäure, $C_3H_6O_3$.

Die Milchsäure findet sich in der sauren Milch, im Sauerkraut und im Magensaft; sie entsteht, wenn man Zuckerlösung mit Kreide und faulem Käse versetzt längere Zeit einer Temperatur von 15 bis 20° aussetzt. Künstlich kann man sie erhalten 1. durch Oxidation von Propylglycol, 2. durch Kochen von Monochlorpropionsäure mit Alkalien, 3. dadurch, dass man Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure vermischt einige Tage stehen lässt:

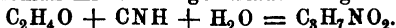


$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. + CNH + 2\,H_2O + HCl = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CHOH\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_4Cl.$$

Die reine Milchsäure ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,215 hat und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann, sondern beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser Lactid, $C_3H_4O_2$ (Milchsäureanhydrid), und Dilactylsäure, $C_6H_{10}O_5$, bildet; ein anderer Theil zerfällt dabei in Kohlenoxid, Aldehyd und Wasser. Mit Jodwasserstoff erhitzt

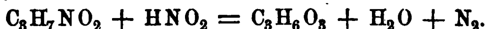
wird sie zu Propionsäure reducirt. Die milchsauren Salze oder Lactate krystallisiren gut und sind meistens in Wasser löslich. Das wichtigste ist das Zinklactat, welches in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O_3\\C_3H_5O_3\end{matrix}\right\}Zn + H_2O$. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung desselben, so wird alles Zink als Zinksulfid gefällt, und man erhält eine wässerige Lösung von reiner Milchsäure, welche man durch Abdampfen concentriren kann.

Alanin, $\left.\begin{matrix}H\\H\\\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N$, oder Amidopropionsäure entsteht aus Chlorpropionsäure durch Einwirkung von Ammoniak, und wenn Aldehydammoniak mit wässeriger Blausäure gekocht wird:



$$C_2H_4O + CNH + H_2O = C_3H_7NO_2.$$

Das Alanin ist dem Glycocoll sehr ähnlich; mit salpetriger Säure zerfällt es ähnlich wie die Aminbasen, indem Milchsäure entsteht:



$$C_3H_7NO_2 + HNO_2 = C_3H_6O_3 + H_2O + N_2.$$

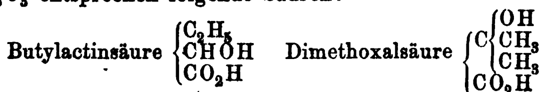
Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure. Im Muskelfleisch ist eine Säure enthalten, welche der Milchsäure sehr ähnlich und damit isomer ist. Beide Milchsäuren unterscheiden sich durch die Löslichkeit und Krystallform ihrer Salze. Die Fleischmilchsäure kann künstlich aus Aethylenverbindungen dargestellt werden, während die gewöhnliche Milchsäure sich vom Aldehyd ableitet. Die aufgelösten Formeln für beide Säuren sind daher:

gewöhnliche Milchsäure $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHOH\\CO_2H\end{matrix}\right.$, Fleischmilchsäure $\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$

Die Leucinsäure, $C_6H_{12}O_3$, stellt man aus Leucin dar, genau wie Milchsäure aus Alanin. Das Leucin, $\left.\begin{matrix}H\\H\\\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N$ früher Käseoxid genannt, bildet kleine fettige Schuppen und findet sich im Hirn, der Lunge, Leber u. s. w.; bei gewissen Krankheiten tritt es in grösserer Menge auf. Es entsteht ausserdem bei Zersetzung thierischer Substanzen und ist im faulen Käse enthalten.

Ausser den hier erwähnten Säuren kennt man noch mehrere isomere Reihen, welche künstlich durch Synthese darge-

stellt werden und welche sich von einander gerade so unterscheiden wie die Isomeren der fetten Säuren; z. B. der Formel $C_4H_8O_3$ entsprechen folgende Säuren:



Butylactinsäure $\begin{cases} C_2H_5 \\ CHOH \\ CO_2H \end{cases}$ Dimethoxalsäure $\begin{cases} C\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CO_2H \end{cases}$

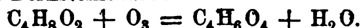


Parabutylactinsäure $\begin{cases} C_3H_6OH \\ CO_2H \end{cases}$

Oxalsäurereihe.

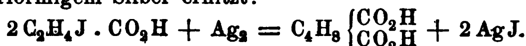
| | |
|---|---|
| Oxalsäure . . . . . | $C_2H_2O_4$ |
| Malonsäure . . . . | $C_3H_4O_4$ |
| Bernsteinsäure . . | $C_4H_6O_4$ |
| Brenzweinsäure . . | $C_5H_8O_4$ |
| Adipinsäure . . . . | $C_6H_{10}O_4$ |
| Pimelinsäure . . . | $C_7H_{12}O_4$ |
| Suberinsäure . . . | $C_8H_{14}O_4$ |
| Azelaïnsäure . . . | $C_9H_{16}O_4$ |
| Sebacinsäure . . . | $C_{10}H_{18}O_4$ |
| Brassylsäure . . . | $C_{11}H_{20}O_4$ |
| Rocellsäure . . . . | $C_{17}H_{32}O_4$ |

Diese Säuren enthalten die Carboxylgruppe zweimal und sind daher zweibasisch; sie entstehen bei der Oxidation der fetten Säuren. Kocht man z. B. Buttersäure mit Salpetersäure, so erhält man Bernsteinsäure:



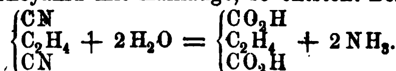
$$C_4H_8O_2 + O_3 = C_4H_6O_4 + H_2O.$$

Synthetisch erhält man diese Säuren, wenn man das Monobrom- oder Jodsubstitutionsproduct einer fetten Säure mit pulverförmigem Silber erhitzt:



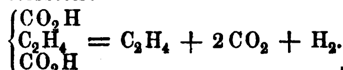
$$2\,C_2H_4J \, . \, CO_2H + Ag_2 = C_4H_8 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} + 2\,AgJ.$$

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich alle anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit 2 Carboxyl, und hiermit stehen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Körper in vollständigem Einklang. Gerade wie die fetten Säuren aus den Cyaniden der Alkoholradicale entstehen, indem das Cyan sich in Carboxyl verwandelt, so bilden sich die zweibasischen Säuren auf dieselbe Weise aus den Cyaniden der zweiwerthigen Radicale. Erhitzt man Aethylencyanid mit Kalilauge, so entsteht Bernsteinsäure:



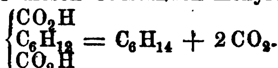
$$\begin{cases} CN \\ C_2H_4 \\ CN \end{cases} + 2\,H_2O = \begin{cases} CO_2H \\ C_2H_4 \\ CO_2H \end{cases} + 2\,NH_3.$$

Zersetzt man das Kaliumsalz der Bernsteinsäure durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Säure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:



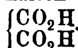
$$\begin{cases} CO_2H \\ C_2H_4 \\ CO_2H \end{cases} = C_2H_4 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Mit Aetzbaryt erhitzt zerfallen diese Säuren in Kohlendioxid und einen Kohlenwasserstoff der Reihe $CH_{2n+2}$. So giebt Suberinsäure unter diesen Umständen Hexylwasserstoff:



$$\begin{cases} CO_2H \\ C_6H_{12} \\ CO_2H \end{cases} = C_6H_{14} + 2\,CO_2.$$

Da in diesen Säuren die Gruppe Carboxyl zweimal vorkommt, so kann keine derselben weniger als 2 Atome Kohlenstoff enthalten und das unterste Glied, die Oxalsäure, ist Dicarboxyl,



$$\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}.$$

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium oder Calciumsalz darin vor. Synthetisch erhält man sie bei Einwirkung von Kohlendioxid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:



$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2.$$

Sie bildet sich ferner bei der Oxidation vieler Körper; reine Oxalsäure erhält man am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure, und früher wurde sie auf diese Weise im Grossen dargestellt; gegenwärtig aber erhält man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespänen mit Aetzkali. Das rohe Kaliumoxalat wird sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dasselbe mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch man Gyps und eine wässerige Oxalsäurelösung erhält, aus welcher man durch Eindampfen die Säure in wasserhaltigen Krystallen, $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$, die dem monoklinischen Systeme angehören, erhält. Bei 100° oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, entweicht das Krystallwasser, und die Säure zerfällt in ein weisses Pulver. Erhitzt man Oxalsäure auf 160°, so sublimirt ein kleiner Theil; die grössere Menge aber zerfällt in Kohlenoxid, Kohlendioxid und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure erhitzt zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumtheile Kohlenoxid und Kohlendioxid. Die sauren und normalen Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und krystallisiren gut; die Oxalate der anderen Metalle sind meist in Wasser unlöslich. Die Kaliumsalze sind:

$C_2K_2O_4 + H_2O$ Normales Kaliumoxalat
$C_2KHO_4 + H_2O$ Kaliumhydroxalat.
$C_2KHO_4 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$ Kaliumquadroxalat (vierfachsaures oxalsaures Kali).

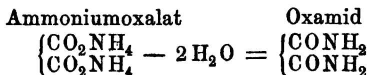
Das Calciumoxalat zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus, und man benutzt daher diese Verbindung für die quantitative Bestimmung dieses Metalles.

Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, erhält man, wenn man rohen Holzgeist mit Schwefelsäure und Kaliumoxalat destillirt. Dieser Aether bildet grosse tafelförmige Krystalle, welche bei 51° schmelzen und bei 162° sieden. Mit Wasser erhitzt zerfällt diese Verbindung in Oxalsäure und Methylalkohol. Man benutzt sie, um reinen Methylalkohol aus rohem Holzgeist darzustellen.

Auf dieselbe Weise erhält man aus Weingeist das Aethyloxalat, eine bei 186° siedende Flüssigkeit; zugleich entsteht dabei das Aethylhydrooxalat, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$, eine ziemlich unbeständige, einbasische Säure, welche eine Reihe von ebenfalls unbeständigen Salzen bildet.

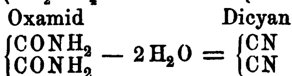
Amide der Oxalsäure. Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Molecüle Wasser und verwandelt sich in Oxamid, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es wieder 2 Molecüle Wasser, und es entsteht Cyangas, welches durch Aufnahme von 2 Molecülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe nach der schon erwähnten allgemeinen Reaction in die Carboxylgruppe sich verwandelt:

Ammoniumoxalat — Oxamid



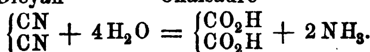
$$\left\{\begin{matrix}CO_2NH_4\\CO_2NH_4\end{matrix}\right. - 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$$

Oxamid — Dicyan



$$\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right. - 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$$

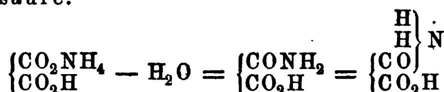
Dicyan — Dicarboxyl od. Oxalsäure



$$\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + 4\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + 2\,NH_3.$$

Ammoniumhydroxalat, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\;NH_4\end{matrix}\right\}O_2$, giebt beim Erhitzen ein

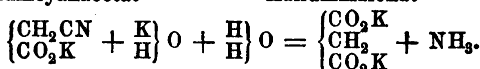
Molecül Wasser ab und verwandelt sich in die einbasische Oxaminsäure:



$$\begin{cases} CO_2NH_4 \\ CO_2H \end{cases} - H_2O = \begin{cases} CONH_2 \\ CO_2H \end{cases} = \begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ CO \end{matrix}\right\} N \\ CO_2H \end{cases}$$

Malonsäure, $C_3H_4O_4$. Erhitzt man den Aethyläther der Monochloressigsäure mit Kaliumcyanid, so erhält man den Cyanessigsäureäther, und das Kaliumsalz der Cyanessigsäure giebt mit Kalilauge gekocht Kaliummalonat und Ammoniak:

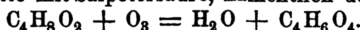
Kaliumcyanacetat Kaliummalonat



$$\begin{cases} CH_2CN \\ CO_2K \end{cases} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \begin{cases} CO_2K \\ CH_2 \\ CO_2K \end{cases} + NH_3.$$

Malonsäure bildet sich ferner, wenn Aepfelsäure mit Salpetersäure oxidirt wird.

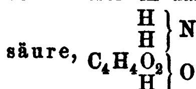
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$. Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, in einigen Harzen, im Wermuth und in kleiner Menge im thierischen Organismus; sie bildet sich ferner bei der geistigen Gährung des Zuckers und der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure, namentlich der Buttersäure:



$$C_4H_8O_2 + O_3 = H_2O + C_4H_6O_4.$$

Ihre Bildung aus Aethylencyanid wurde schon oben erwähnt. Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen Säulen; sie schmilzt bei 180° und kommt bei 235° ins Kochen, wobei der Dampf in Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$, und Wasser zerfällt. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt giebt sie Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$, eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Die neutralen Aether der Bernsteinsäure sind denen der Oxalsäure ähnlich. Die Aethylbernsteinsäure ist eine sehr beständige Verbindung, welche ohne Zersetzung destillirt werden kann. Mit Brom erhitzt giebt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure, $C_4H_5BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$. Sie bildet verschiedene Amide; das Succinamid, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht, wenn Ammoniak auf Bernsteinsäure-Aethyläther einwirkt; es ist eine feste, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, zerfällt; der Wasserstoff in dieser Verbindung kann durch Silber ersetzt werden; kocht man diese Silberverbindung

mit verdünntem Ammoniak, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der einbasischen Succinaminsäure,

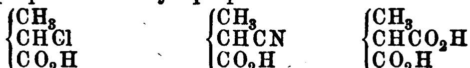


$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Isobernsteinsäure. Behandelt man die gewöhnliche Milchsäure mit Phosphorpentrachlorid, so entsteht Butylchlorid, $C_3H_4OC_2$, das mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure zerfällt, welche letztere mit Alkalien gekocht eine der Bernsteinsäure isomere Verbindung giebt. Die Isobernsteinsäure schmilzt schon bei 130⁰ und unterscheidet sich in ihren Reactionen scharf von der Bernsteinsäure.

Sie leitet sich vom Aethyliden auf dieselbe Weise ab, wie die Bernsteinsäure vom Aethylen:

| Chlorpropionsäure | Cyanpropionsäure | Isobernsteinsäure |
| --- | --- | --- |
| $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CO_2H \end{cases}$ | $\begin{cases} CH_3 \\ CHCN \\ CO_2H \end{cases}$ | $\begin{cases} CH_3 \\ CHCO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ |



Die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe sind alle feste, schön krystallisirende Körper, welche bei der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure entstehen. Die Suberin- oder Korksäure bildet sich ausserdem, wenn Kork oder Papier mit Salpetersäure gekocht werden, und die Sebacinsäure wird neben dem secundären Octylalkohol erhalten, wenn man Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt. Die Rocellsäure ist in der *Rocella tinctoria* enthalten, einer Flechte, welche zur Bereitung des Lackmus dient. In ihren chemischen Beziehungen verhalten sich diese Säuren der Bernsteinsäure sehr ähnlich.

Zu der Bernsteinsäure in inniger Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreich sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure.

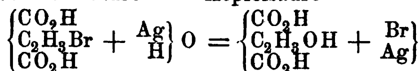
### Aepfelsäure: $C_4H_6O_5$.

Diese Säure findet sich im Safte der meisten sauren Früchte, und man erhält sie leicht aus unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren, wenn man den Saft derselben mit Bleizucker fällt und das Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet weisse nadelförmige Krystalle; sie ist sehr löslich in Wasser und besitzt einen angenehm sauren Geschmack.

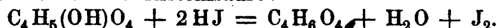
Kocht man eine wässerige Lösung der Monobrombernsteinsäure mit Silberoxid, so entsteht Aepfelsäure, indem das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure



$$\begin{Bmatrix} CO_2H \\ C_2H_3Br \\ CO_2H \end{Bmatrix} + \begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix}\Big\} O = \begin{Bmatrix} CO_2H \\ C_2H_3OH \\ CO_2H \end{Bmatrix} + \begin{matrix} Br \\ Ag \end{matrix}\Big\}$$

Erhitzt man Aepfelsäure mit Jodwasserstoff, so verwandelt sie sich wieder in Bernsteinsäure:



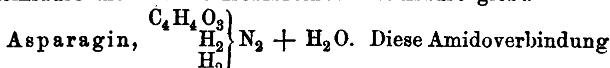
$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + H_2O + J_2.$$

Die Aepfelsäure steht also in einer ähnlichen Beziehung zur Bernsteinsäure wie die Milchsäure zur Propionsäure.

Die Aepfelsäure giebt beim Erhitzen auf 180° ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel $C_4H_4O_4$, die Fumarsäure und die Maleïnsäure. Die Fumarsäure findet sich auch im Safte verschiedener Pflanzen. Beide isomere Säuren verbinden sich, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht werden, mit Wasserstoff und gehen in Bernsteinsäure über.

Die Isomerie dieser zwei Säuren erklärt sich dadurch, dass in dem Aethylen der Bernsteinsäure zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen. Beide Säuren geben daher durch Aufnahme von Wasserstoff wieder Bernsteinsäure.

Auch mit Brom gehen sie directe Verbindung ein; aus der Fumarsäure entsteht dabei Bibrombernsteinsäure; während die Maleïnsäure die isomere Isobibrombernsteinsäure giebt.



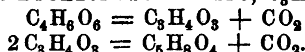
Asparagin, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + H_2O$. Diese Amidoverbindung der Aepfelsäure findet sich in den Spargeln, der Eibischwurzel, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen; sie bildet wasserhelle Krystalle und hat einen kühlenden Geschmack.

Leitet man salpetrige Säure in eine wässerige Asparaginlösung, so entsteht Aepfelsäure, und Stickstoff entweicht.

### Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

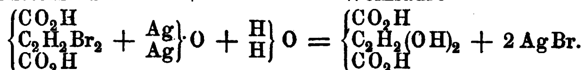
Die Weinsäure ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich im freien Zustande und als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Trauben, Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten. Man erhält sie aus dem Weinstein, $C_4H_5KO_6$, welchen man in heissem Wasser löst und Kreide zusetzt, wodurch die Hälfte der Weinsäure als Calciumtatrat gefällt wird; das in Lösung befindliche neutrale Kaliumtatrat wird dann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ebenfalls in Calciumtatrat verwandelt und dieses unlösliche Salz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure bildet grosse monoklinische Krystalle und ist leicht

in Wasser löslich; sie schmilzt bei 180°; stärker erhitzt verliert sie Wasser und zersetzt sich, wobei sie den Geruch von verbranntem Zucker verbreitet. Unter den Zersetzungsproducten finden sich neben anderen Körpern die **Brenzweinsäure**, $C_5H_8O_4$, und die **Brenztraubensäure**, $C_3H_4O_3$:



$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2$$
$$2\,C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2.$$

Die Brenzweinsäure gehört der Oxalsäurereihe an; die Brenztraubensäure ist eine ungesättigte Verbindung, die sich direct mit Wasser vereinigt und Milchsäure bildet. Mit oxidirenden Körpern behandelt giebt die Weinsäure Kohlendioxid, Ameisensäure und Essigsäure; und mit Aetzkali geschmolzen zersetzt sie sich in Essigsäure und Oxalsäure. Erhitzt man sie für mehrere Stunden mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure; umgekehrt erhält man Weinsäure, wenn man eine Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxid kocht, wobei das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:



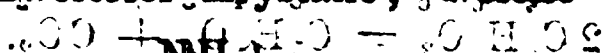
Dibrombernsteinsäure — Weinsäure

$$\left\{\begin{matrix}CO_2H\\ C_2H_2Br_2\\ CO_2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\ Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}CO_2H\\ C_2H_2(OH)_2\\ CO_2H\end{matrix}\right. + 2\,AgBr.$$

Die wichtigsten Salze der Weinsäure sind das Kaliumtartrat, $\left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6$; das in Wasser schwer lösliche Kaliumhydrotartrat oder der Weinstein, $\left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6$; das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz, $\left.\begin{matrix}Na\\ K\end{matrix}\right\}C_4O_4O_6 + 4\,H_2O$, welches man durch Auflösen von Weinstein in Sodalösung darstellt, und das in grossen rhombischen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Weinsteinlösung mit Antimontrioxid, so wird ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe SbO ersetzt, und man erhält das unter dem Namen **Brechweinstein** bekannte Salz $2\left(\left.\begin{matrix}SbO\\ K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6\right) + H_2O$, welches in rhombischen Octaëdern krystallisirt.

Die Weinsäure tritt in mehreren isomeren Modificationen auf, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrem optischen Verhalten, unterscheiden. Die gewöhnliche Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes rechts ab und wird deshalb **Rechtsweinsäure** genannt; neben

dieser Säure findet sich in gewissen Sorten von Weinstein eine andere Säure, welche nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt, und welche **Traubensäure** genannt wird; sättigt man dieselbe zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natronlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Formel



$$\left.\begin{matrix}NH_4\\Na\end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$$

haben und welche isomorph mit Seignettesalz sind; dieselben unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den einen gewisse kleine Flächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass die einen Krystalle sich genau wie das Spiegelbild der anderen verhalten. Trennt man dieselben von einander und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen Rechtsweinsäure, während die anderen eine ganz ähnliche Säure geben, welche aber das polarisirte Licht links dreht und deshalb **Linksweinsäure** genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder die optisch unwirksame Traubensäure, welche demnach eine Verbindung der beiden ist. Die aus Dibrombernsteinsäure erhaltene Weinsäure ist ebenfalls optisch unwirksam, lässt sich aber nicht wie die Traubensäure in zwei optisch wirksame Modificationen spalten.

## Citronensäure, $C_6H_8O_7$.

Diese dreibasische Säure kommt im Citronensafte und vielen anderen sauren Früchten vor; sie krystallisirt in grossen wasserhellen rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in die dreibasische **Aconitsäure**, $C_6H_6O_6$, welche auch in verschiedenen Pflanzen, namentlich Aconitum- und Equisetumarten, vorkommt. Die Aconitsäure geht durch Verlust von Kohlendioxid leicht in die zweibasische Säure $C_5H_6O_4$ über, von der man drei isomere Modificationen kennt, die **Itaconsäure**, **Citraconsäure** und die **Mesaconsäure**; diese drei Säuren sind ungesättigte Verbindungen, welche sich leicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden und dabei in eine und dieselbe Säure, nämlich Brenzweinsäure, übergehen. Der Grund der Verschiedenheit der drei Säuren ist leicht einzusehen; die Brenzweinsäure

enthält den Kohlenwasserstoff, $C_3H_6$, das Propylen verbunden mit zweimal der Gruppe Carboxyl:




Je nachdem nun 2 Atome Wasserstoff im Propylen an verschiedenen Stellen fehlen, entstehen die obigen drei isomeren Säuren, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, verschiedene Löslichkeit in Wasser u. s. w. von einander unterscheiden.

Auch mit Brom vereinigen sich diese drei Säuren direct und geben drei isomere gebromte Säuren, sie verhalten sich also der Fumarsäure und Maleïnsäure ganz ähnlich.

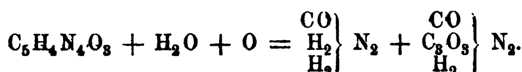
Die Citronensäure bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen und drei Reihen von Aethern. Ersetzt ein Alkoholradical ein Atom Wasserstoff, so entsteht eine zweibasische und, wenn zwei Atome ersetzt werden, eine einbasische Säure.

Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich; übersättigt man daher eine Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich, und der entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder zum grössten Theil auf. Die Citrate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

## Harnsäure und verwandte Körper.

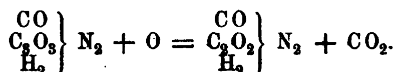
Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$. Diese Säure findet sich in kleiner Menge im Harn der Säugethiere; in grösserer Menge ist sie in manchen Harnsteinen und den Excrementen der Vögel und Schlangen enthalten. Das beste Material zur Darstellung ist der Guano, den man mit Natronlauge auskocht; aus dieser Lösung fällt man die Harnsäure durch Salzsäure aus. Die Harnsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das nur wenig in Wasser löslich ist. Die Harnsäure ist zweibasisch, die Salze sind alle sehr schwer löslich; am löslichsten ist die Lithiumverbindung. Mit oxidirenden Substanzen behandelt giebt die Harn-

säure eine grosse Reihe interessanter Zersetzungsproducte, welche zum grössten Theil aus zusammengesetzten Harnstoffen bestehen. Mit kalter Salpetersäure zusammengebracht, zerfällt die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan oder Harnstoff, der das Radical der Mesoxalsäure, $\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$, enthält:



$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\} N_2.$$

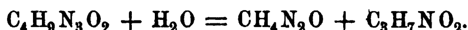
Bei weiterer Oxidation zerfällt das Alloxan in Kohlendioxid und Oxalylharnstoff oder Parabansäure:



$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + O = \left.\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + CO_2.$$

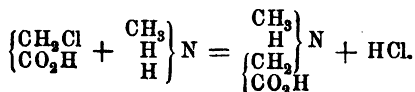
Verdampft man Harnsäure mit Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet schön purpurroth wird. Diese Verbindung ist das Ammoniaksalz der Purpursäure und wurde früher als Farbe unter dem Namen Murexid im Grossen dargestellt. Das Murexid bildet metallglänzende grüne Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ haben und mit Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung geben, welche auf Zusatz von Kalilauge schön blau wird.

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, ist im Muskelfleisch und Harn in kleiner Menge enthalten und entsteht wie Harnstoff und Harnsäure durch Oxidation der stickstoffhaltigen Gewebe. Es ist ziemlich löslich in Wasser und bildet wasserhelle Krystalle. Mit Säuren geht es Verbindungen ein. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:



$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4N_2O + C_3H_7NO_2.$$

Das Sarkosin kann synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure; es ist daher Glycocoll, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:



$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\ \left\{\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} N + HCl.$$

**Kreatinin**, $C_4H_7N_3O$. Diese starke Base entsteht durch Austritt von Wasser aus Kreatin und ist neben demselben im Fleisch und Harn enthalten. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Säuren verbindet es sich zu wohlkrystallisirten Salzen.

## Verbindungen der dreiwerthigen Radicale $C_nH_{2n-3}$.

Von den hierher gehörigen Alkoholen ist bis jetzt nur das Glycerin, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, näher untersucht; schon die Formel dieser Verbindung zeigt, dass die Zahl der Verbindungen, welche sich aus einem dreiwerthigen Alkohol ableiten, viel grösser ist, als die, welche von den Alkoholen der vorhergehenden Classen abstammen.

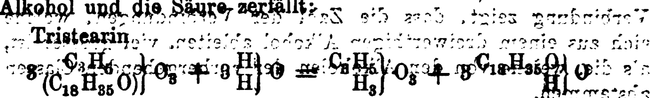
Die Beziehungen zwischen ein-, zwei und dreiwerthigen Alkoholen ist eine sehr einfache, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| Propylwasserstoff | Propylalkohol | Propylglycol | Propylglycerin |
|---|---|---|---|
| $C_3H_8$ | $C_3H_7OH$ | $C_3H_6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ | $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ |

Methyl- und Aethylglycerin sind noch nicht dargestellt worden.

**Glycerin**, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$. Die meisten Fette und Oele sind Gemische verschiedener Aether dieses Alkohols; so ist das **Stearin**, das den Hauptbestandtheil des Hammeltalges bildet, Glyceryltristearat oder Tristearin, d. h. Glycerin, in welchem die 3 Atome Wasserstoff des Hydroxyls durch das Radical der Stearinsäure ersetzt sind. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung und findet sich daher im Wein. Das Glycerin wird als Nebenproduct bei der Verseifung der Fette erhalten. Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge gekocht, und wie das Aethylacetat bei Einwirkung von Alkalien Alkohol und ein Acetat giebt, so entstehen aus den

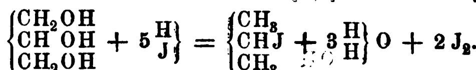
Fetten Glycerin und fettsaure Salze der Alkalimetalle oder Seifen. Man trennt die gebildete Seife von der wässerigen Glycerinlösung durch Zusatz von Kochsalz, da Seife in Salzlösung unlöslich ist. Reiner erhält man das Glycerin durch Kochen von Olivenöl und anderen Fetten mit Bleioxyd und Wasser; es bildet sich unlösliche Bleiseife (Bleipflaster) und eine Lösung von Glycerin, durch welche man Schwefelwasserstoff leitet, um alles Blei niederzuschlagen. Die wässerige Glycerinlösung wird durch Eindampfen concentrirt. Eine andere Methode, um fette Säuren und Glycerin zu trennen, besteht darin, dass man die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt; dieses Verfahren, welches zur Darstellung der Stearinsäure angewendet wird, liefert ein sehr reines Glycerin. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist, dass das Fett durch Wasseraufnahme in den Alkohol und die Säure zerfällt:



Tristearin.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Das reine Glycerin ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,28 hat; es schmeckt angenehm süss (Oelzucker) und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, und auch im luftverdünnten Raume kann es ohne Zersetzung destillirt werden, aber unter gewöhnlichem Luftdrucke erhitzt zersetzt es sich und verbreitet dabei einen stechenden Geruch. Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt verwandelt sich das Glycerin in Isopropyljodid:



$$\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH\ OH\\CH_2OH\end{matrix}\right. + 5\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CHJ\\CH_3\end{matrix}\right. + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\,J_2.$$

Glycerylnitrat, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}O_3$, oder Trinitrin (Nitroglycerin). Diesen Aether erhält man durch Einwirkung kalter concentrirter Salpetersäure auf Glycerin. Das Trinitrin ist ein blassgelbes Oel, welches sich beim Erhitzen oder durch den Schlag unter heftiger Explosion zersetzt und neuerdings im Grossen dargestellt und unter dem Namen Nobel's Sprengöl zum Sprengen angewendet wird.

Chlorhydrine. Das Glycerin bildet drei Chloride, welche Chlorhydrine genannt werden; man erhält dieselben durch Er-

hitzen von Glycerin mit Salzsäure oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid:

Glycerin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Chlorhydrin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Dichlorhydrin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\end{matrix}\right.$

Trichlorhydrin oder Glycerylchlorid $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$

Glycerinphosphorsäure $\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\PO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\O_2\end{matrix}$. Diese zweibasische Aethersäure entsteht durch Vermischen von Glycerin mit Phosphorpentoxid; die freie Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; die Salze sind beständig und krystallisiren gut. Die Glycerinphosphorsäure ist im Eigelb enthalten.

Glycerinäther der fetten Säuren. Durch Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Glycerin erhält man drei Aether:

Monacetin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_3$ Diacetin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_3$

Triacetin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$

Diese Acetine sind dicke ölige Flüssigkeiten, welche bei hoher Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Das Oel aus den Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) enthält Triacetin.

Die Thier- und Pflanzenfette bestehen zum grössten Theil aus Glycerinäthern der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure; in denselben sind drei Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt. Durch Erhitzen dieser Säuren mit Glycerin erhält man die den Acetinen entsprechenden Aether, z. B.:

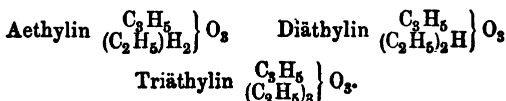
Monostearin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Distearin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)_2H\end{matrix}\right\}O_3$

Tristearin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)_3\end{matrix}\right\}O_3$

Das Tristearin bildet den Hauptbestandtheil des Ochsen- und Hammeltalges; man erhält es daraus, indem man ihn mehrmals mit Aether behandelt und die rückständige Masse stark auspresst, wodurch die leichter schmelzbaren Fette, wie Tripalmitin, ent-

fernt werden. Das Stearin krystallisirt in weissen glänzenden Plättchen, ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Aether löslich.

Glycerinäther der Alkoholradicale. Die Aethyläther erhält man durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf die drei Chlorhydrine als farblose, schwach ätherische Flüssigkeit:



$$\text{Aethylin} \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)H_2 \end{matrix}\right\} O_3 \qquad \text{Diäthylin} \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2H \end{matrix}\right\} O_3$$

$$\text{Triäthylin} \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Natürlich vorkommende Fette und Oele. Die Fette, welche im Thier- und Pflanzenreiche vorkommen, sind Glyceride der verschiedenen fetten Säuren. Die festen Fette enthalten hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure, die flüssigen ausserdem Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, eine Säure, welche 2 Atome Wasserstoff weniger, als die Stearinsäure enthält. Die reinen Fette sind farblos, geschmacklos und geruchlos und ohne Wirkung auf Lackmus; der Luft ausgesetzt, namentlich wenn sie nicht ganz rein sind, werden sie ranzig; es ist dann Zersetzung eingetreten, das Fett besitzt den Geruch der flüchtigen fetten Säuren und reagirt sauer.

Die Fette sind nicht flüchtig; beim Erhitzen zersetzen sie sich und verbreiten dabei einen starken widerlichen Geruch (Acrolein). Die sogenannten trocknenden Oele, wie Leinöl, nehmen an der Luft Sauerstoff auf und verharzen; sie enthalten Säuren, die nicht in die Reihe der fetten Säuren gehören, wie z. B. Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$.

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$. Diese einbasische Säure wird aus Glycerin erhalten, wenn man dasselbe durch verdünnte Salpetersäure oxidirt; sie bildet einen dicken stark sauren Syrup; sie entsteht aus dem Glycerin, indem in demselben 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden. Beim Erhitzen verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, welche sich direct



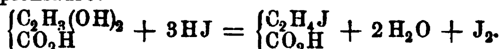
$$C_3H_6O_4 - H_2O = C_3H_4O_3$$



$$C_3H_4O_3 + H_2 = C_3H_6O_3$$

mit Wasserstoff zu Milchsäure verbindet. Aehnlich wie das Glycerin durch Jodwasserstoff in Isopropyljodid verwandelt wird,

bildet sich durch dieselbe Behandlung aus der Glycerinsäure Jodpropionsäure:



$$\begin{cases} C_2H_3(OH)_2 \\ CO_2H \end{cases} + 3HJ = \begin{cases} C_2H_4J \\ CO_2H \end{cases} + 2H_2O + J_2.$$

Verbindungen der einwerthigen Radicale $C_nH_{2n-3}$.

Die dreiwerthigen Radicale können auch als einwerthige in Verbindungen auftreten und bilden dann ungesättigte Verbindungen, welche sich direct mit Wasserstoff oder Brom vereinigen. Die am besten untersuchten sind die, welche dasselbe Radical, $C_3H_5$, wie die Glycerinverbindungen enthalten; man bezeichnet das einwerthige Radical $C_3H_5$ mit dem Namen Allyl. Die Allylverbindungen haben sehr grosse Aehnlichkeit mit den Aethylverbindungen.

Allylverbindungen.

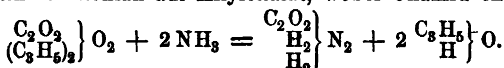
Erhitzt man Glycerin mit Jodphosphor, $P_2J_4$, so tritt eine stürmische Reaction ein, und es destillirt Allyljodid, $C_3H_5J$, über:



$$2C_3H_8O_3 + P_2J_4 = 2C_3H_5J + 2H_3PO_3 + J_2.$$

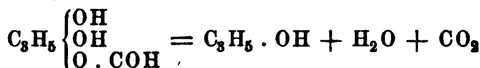
Das Allyljodid ist eine farblose, schwere, senfartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Einwirkung von Silbersalzen die verschiedenen Säureäther leicht erhalten kann, aus welchen sich dann der Allylalkohol abscheiden lässt.

Allylalkohol, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$, erhält man durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Allyloxalat, wobei Oxamid entsteht:



$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_3H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2 \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Allylalkohol entsteht auch in reichlicher Menge, wenn man Glycerin mit Oxalsäure auf 190° erhitzt; bei dieser Reaction bildet die Ameisensäure mit dem Glycerin zuerst Monoformin, welches dann bei erhöhter Temperatur zerfällt in Allylalkohol, Wasser und Kohlendioxid:



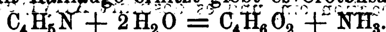
$$C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ O.COH \end{cases} = C_3H_5.OH + H_2O + CO_2$$

Dieser Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die einen scharfen Geruch besitzt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natriumallylat, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O$, welches mit Aethyljodid den Allyläthyläther giebt, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$.

Allylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$, bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation aus Knoblauch erhalten wird; man kann diese Verbindung leicht künstlich darstellen, indem man Allyljodid auf eine Lösung von Kaliumsulfid in Weingeist einwirken lässt. Das Allylsulfid siedet bei 140°.

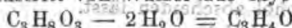
Allylsulfocarbylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls und wird künstlich dargestellt, indem man Allyljodid mit Silbersulfocyanat zusammenbringt. Es siedet bei 148°, riecht scharf, die Augen zu Thränen reizend, und zieht auf der Haut Blasen.

Crotonitril, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}\right\} = C_4H_5N$, ist in kleiner Menge im Senföl enthalten und entsteht, wenn Allyljodid auf Silbercyanid einwirkt. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Crotonsäure:



$$C_4H_5N + 2H_2O = C_4H_6O_2 + NH_3.$$

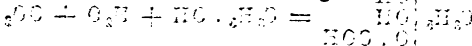
Acroleïn, $C_3H_4O$, ist das Aldehyd des Allylalkohols und entsteht daraus, wenn demselben durch oxidirende Körper 2 Atome Wasserstoff entzogen werden; dieselbe Verbindung entsteht durch Austritt von Wasser aus Glycerin:



$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O$$

und ist die Ursache des heftigen zu Thränen reizenden Geruchs, der beim Erhitzen von Fetten und Glycerin immer auftritt.

Das Acroleïn ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 52,4° siedet, und deren Dampf die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar heftig angreift. Bringt man es in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so nimmt es Wasserstoff auf und verwandelt sich in Allylalkohol. Durch oxidirende



Körper verwandelt es sich rasch in Acrylsäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Aehnlichkeit mit Essigsäure hat. Dieselbe vereinigt sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande zu Propionsäure.

Die Acrylsäure bildet das Anfangsglied einer Reihe einbasischer Säuren, deren entsprechenden Alkohole mit Ausnahme des Allylalkohols noch nicht dargestellt sind; die bis jetzt genauer bekannten Säuren dieser Reihe sind:

| | |
|---|---|
| Acrylsäure | $C_3H_4O_2$ |
| Crotonsäure | $C_4H_6O_2$ |
| Angelicasäure | $C_5H_8O_2$ |
| Brenzterebinsäure | $C_6H_{10}O_2$ |
| Hypogasäure | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| Oelsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Erucasäure | $C_{22}H_{42}O_2$ |

Diese Säuren unterscheiden sich von den fetten Säuren dadurch, dass sie 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten.

Die Crotonsäure kommt im Crotonöl und die Angelicasäure in der Angelicawurzel vor. Das Römisch-Kamillenöl enthält den Angelica-Aldehyd, $C_5H_8O$. Die Oelsäure findet sich, wie schon oben angeführt, in vielen flüssigen Fetten, namentlich Mandelöl, Olivenöl und Schweineschmalz; von salpetriger Säure wird die Oelsäure in eine feste Säure, welche mit der Oelsäure isomer ist und welche Elaïdinsäure genannt wird, umgewandelt. Die Erucasäure ist im Rüböl enthalten.

Diesen Säuren ähnlich sind die Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, welche in den trocknenden Oelen (Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl u. s. w.) vorkommt, und die im Ricinusöl enthaltene Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$; dieselbe zerfällt mit Aetznatron erhitzt, in Sebacinsäure und secundären Octylalkohol:

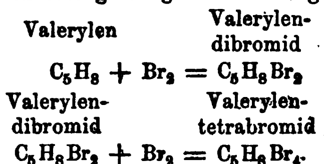

$$C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2O = C_{10}H_{18}O_4 + C_8H_{18}O + H_2.$$

## Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

| | | Siedepunkt |
|---|---|---|
| Acetylen | $C_2H_2$ | |
| Allylen | $C_3H_4$ | |
| Crotonylen | $C_4H_6$ | 18° |
| Valerylen | $C_5H_8$ | 45° |
| Hexoylen | $C_6H_{10}$ | 80° |
| Oenanthyliden | $C_7H_{12}$ | 107° |
| Capryliden | $C_8H_{14}$ | 133° |
| Rutylen | $C_{10}H_{18}$ | 150° |
| Benylen | $C_{15}H_{28}$ | 225° |

Diese Kohlenwasserstoffe stehen in derselben Beziehung zu den im Vorhergehenden betrachteten, ungesättigten einwerthigen

Verbindungen, wie die der Aethylenreihe zu den gewöhnlichen Alkoholen. In denselben sind vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs nicht mit Wasserstoff gesättigt; sie verbinden sich daher direct mit den Elementen der Chlorgruppe, und zwar nehmen sie zuerst 2 Atome auf und erzeugen zweiwerthige Chloride oder Bromide, welche sich nochmals mit 2 Atomen verbinden können und so in eine gesättigte Verbindung übergehen, z. B.:

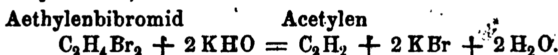

Valerylen — Valerylendibromid

$$C_5H_8 + Br_2 = C_5H_8Br_2$$

Valerylendibromid — Valerylentetrabromid

$$C_5H_8Br_2 + Br_2 = C_5H_8Br_4.$$

Diese Kohlenwasserstoffe leiten sich auf eine einfache Weise von denen der Aethylenreihe ab. Behandelt man nämlich die Bromide oder Jodide der letzteren mit einer kochenden, concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so tritt Bromwasserstoff aus, und man erhält einen Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe, z. B.:


Aethylenbibromid — Acetylen

$$C_2H_4Br_2 + 2\,KHO = C_2H_2 + 2\,KBr + 2\,H_2O.$$

Acetylen, $C_2H_2$. Dieser Körper ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch directe Vereinigung der beiden Elemente sich bildet (s. S. 73). Acetylen tritt immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen; man erhält es ausserdem, wenn man Alkohol oder Aetherdampf durch eine glühende Röhre leitet; im Leuchtgas ist es in kleiner Menge enthalten; seine Bildung aus Aethylen wurde oben erwähnt.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, welches eigenthümlich durchdringend riecht und mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt. Unter den Verbindungen des Acetylens sind die mit Metallen sehr merkwürdig. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag von Cuproacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2Cu_2H\\C_2Cu_2H\end{matrix}\right\}O$; in einer Lösung von Cuprochlorid in Chlorkaliumlösung entsteht ein ähnlicher Niederschlag, welcher aus Cuproacetylchlorid besteht, $C_2Cu_2HCl$. Beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit dem Hammer explodiren diese Körper. Aehnliche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Acetylen auf

ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und der mehrerer anderer Metalle.

Das Argentacetyloxid, $\left.\begin{matrix} C_2Ag_2H \\ C_2Ag_2H \end{matrix}\right\} O$, ist ein weisser Körper, welcher ebenfalls beim Stoss oder Erhitzen heftig verpufft.

Erwärmt man diese Verbindungen mit wässeriger Salzsäure, so entwickelt sich Acetylen:



$$C_2Cu_2HCl + HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2.$$

Bringt man die Kupferverbindung mit Zink und wässerigem Ammoniak zusammen, so verbindet sich der durch die Einwirkung von Zink auf Ammoniak freiwerdende Wasserstoff mit dem Acetylen, und es entweicht Aethylen:



$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$$

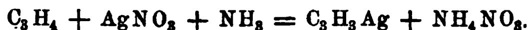
Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoff, an dessen Stelle das Metall tritt, und es entstehen die Verbindungen $C_2HK$ und $C_2K_2$. Beide Körper sind schwarze Pulver, welche sich mit Wasser heftig zu Acetylen und Aetzkali umsetzen:



$$C_2HK + H_2O = C_2H_2 + KHO.$$

Eine ähnliche Calciumverbindung, $C_2Ca$, erhält man, wenn man eine Legirung von Zink und Calcium mit Kohle heftig erhitzt; dieselbe zersetzt sich ebenfalls mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid und Acetylen.

Allylen, $C_3H_4$. Dieses Gas erhält man durch Erhitzen von Propylendibromid mit weingeistiger Kalilösung; dasselbe giebt ebenfalls mit ammoniakalischen Kupfer- und Silberlösungen verpuffende Niederschläge. Das Allylensilber, $C_3H_3Ag$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Einleiten von Allylen in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Silbernitrat bildet:



$$C_3H_4 + AgNO_3 + NH_3 = C_3H_3Ag + NH_4NO_3.$$

Erwärmt man Propylendibromid mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so tritt nur die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff aus, und man erhält Brompropylen, $C_3H_5Br$, welches sich direct mit 2 Atomen Brom verbindet. Erhitzt man dieses Brompropylendibromid mit weingeistiger Kalilösung, so entsteht Bromallylen:



$$C_3H_5Br.Br_2 + 2KHO = C_3H_3Br + 2KBr + 2H_2O.$$

Mit Kaliumäthylat giebt das Bromallylen den Propargyl-

äther, $\left.\begin{matrix} C_3H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$, welcher wie das Allylen die Eigenschaft hat, Silber an die Stelle von Wasserstoff aufzunehmen.

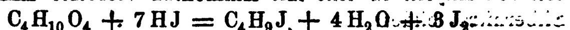
Der silberhaltige Aether, $\left.\begin{matrix} C_3H_2Ag \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$, ist ein weisses, dem Allylensilber ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

Die anderen zu dieser Reihe gehörigen Kohlenwasserstoffe sind durchdringend riechende Flüssigkeiten, welche sich mit 2 Atomen Brom zu flüssigen und mit 4 Atomen zu festen Verbindungen vereinigen; denselben scheint die Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, abzugehen.

An diese Kohlenwasserstoffe schliesst sich das Diallyl, $C_6H_{10}$, an; dasselbe entsteht, wenn man Allyljodid mit Natrium erhitzt. Es ist isomer mit Hexoylen, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es bei 59° siedet. In seinem chemischen Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe.

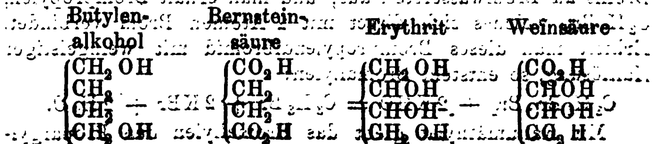
## Verbindungen vierwerthiger Radicale.

**Erythrit**, $C_4H_{10}O_4$. Der einzige bis jetzt bekannte Alkohol eines vierwerthigen Radicals ist der Erythrit; derselbe findet sich in einigen Flechten und Algen, krystallisirt in grossen quadratischen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und hat einen süssen Geschmack. Löst man denselben in kalter, concentrirter Salpetersäure, so erhält man den Salpetersäureäther dieses Alkohols, $\left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ (NO_2)_4 \end{matrix}\right\} O_4$, der grosse, weisse Krystalle bildet, die beim Daraufschlagen mit dem Hammer heftig explodiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird der Erythrit in Isobutyljodid verwandelt:



$$C_4H_{10}O_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 3J_2.$$

Eine Säure, welche sich vom Erythrit ableitet, ist bis jetzt nicht bekannt; seiner Formel nach steht er in ähnlicher Beziehung zur Weinsäure, wie der Butylenalkohol zur Bernsteinsäure:



| Butylenalkohol | | Bernsteinsäure | | Erythrit | | Weinsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{cases}$ | | $\begin{cases} CO_2H \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO_2H \end{cases}$ | | $\begin{cases} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{cases}$ | | $\begin{cases} CO_2H \\ CHOH \\ CHOH \\ CO_2H \end{cases}$ |

## Verbindungen sechswerthiger Radicale.

**Mannit,** $C_6H_{14}O_6$. Mannit ist der Alkohol des sechswerthigen Radicals $C_6H_8$; er findet sich in verschiedenen Pflanzen, namentlich verschiedenen Fraxinusarten, deren ausgeschwitzter Saft unter dem Namen Manna im Handel vorkommt; man erhält daraus die reine Verbindung durch Ausziehen mit Weingeist und Umkrystallisiren als feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die schwach süss schmecken und sich in Wasser und Weingeist lösen. Künstlich lässt sich der Mannit aus gewissen Zuckerarten darstellen, wenn man dieselben in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt:



$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Durch gemässigte Oxidation kann man umgekehrt dem Mannit wieder 2 Atome Wasserstoff entziehen und ihn in gährungsfähigen Zucker verwandeln; dieselbe Veränderung erleidet er unter dem Einfluss gewisser Fermente. Durch Platinschwarz wird Mannit in wässeriger Lösung zu Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxidirt.

**Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit),** $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(NO_2)_6\end{matrix}\right\}O_6$. Bringt man Mannit mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zusammen, so erhält man diesen Aether. Derselbe bildet kleine glänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Weingeist und Aether; beim Erhitzen zersetzt er sich unter schwacher Verpuffung, beim Daraufschlagen mit dem Hammer explodirt er heftig. Der Mannit bildet auch zusammengesetzte Aether mit den fetten Säuren, z. B. Stearinsäure-Mannitäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_{18}H_{35}O)_6\end{matrix}\right\}O_6$, der eine fettähnliche feste Masse darstellt. —

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in derselben Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit, und es entsteht das Jodid eines einwerthigen secundären Alkohols, das Isohexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5J_2.$$

Dasselbe Jodid erhält man durch Vereinigung von Jodwasserstoff mit Hexylen. Mit Wasser und Silberoxid behandelt entsteht daraus der secundäre Hexylalkohol, eine bei 137° sie-

dende Flüssigkeit, dessen rationelle Formel $C\begin{cases}CH_3\\C_4H_9\\H\\OH\end{cases}$ ist (s. S. 266), da er bei der Oxidation zuerst ein Aceton, $\begin{cases}CH_3\\CO\\C_4H_9\end{cases}$, giebt, welches bei weiterer Oxidation Buttersäure und Essigsäure liefert.

---

## Kohlenhydrate.

Unter diesem Namen fasst man eine Gruppe von Verbindungen zusammen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und in welchen die beiden letzteren Elemente in demselben Verhältniss enthalten sind, als im Wasser. Die Körper, welche in diese Gruppe gehören, sind sehr allgemein im Pflanzenreiche verbreitet und bilden einen sehr wichtigen Bestandtheil der Nahrungsmittel für Menschen und Thiere.

Ihre chemischen Beziehungen sind noch wenig erforscht; doch zeigen die meisten derselben das Verhalten mehrwerthiger Alkohole. Man theilt dieselben in drei Gruppen:

| Erste Gruppe | Zweite Gruppe | Dritte Gruppe |
|---|---|---|
| $C_{12}H_{22}O_{11}$ | $C_6H_{12}O_6$ | $C_6H_{10}O_5$ |
| + Rohrzucker oder Saccharose | + Traubenzucker oder Dextrose | + Stärkemehl |
| | | + Glycogen |
| + Milchzucker oder Lactose | — Fruchtzucker oder Levulose | + Dextrin |
| | | Gummi |
| + {Melitose, Melezitose, Mycose} | — Galactose | — Inulin |
| | | Cellulose |
| | | Tunicin |

Die löslichen dieser Verbindungen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen das polarisirte Licht, welche Eigenschaft als wichtiges Unterscheidungszeichen der einzelnen Körper dient. Wie Weinsäure und einige andere Substanzen besitzen sie die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls entweder rechts oder links zu drehen; so ist der Traubenzucker rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Man

bezeichnet die rechtsdrehenden Körper mit dem Zeichen + und die linksdrehenden mit —.

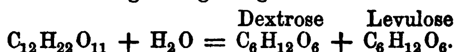
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich im Zuckerrohr in der Runkelrübe und im Zuckerahorn, in kleineren Mengen im Honig und vielen Früchten.

Das Zuckerrohr enthält ungefähr 18 Proc. Zucker; man erhitzt den Saft desselben nach dem Auspressen rasch auf 60°, fügt eine kleine Menge Kalkmilch hinzu, um das in dem Safte enthaltene Eiweiss niederzuschlagen und so die sonst durch dasselbe erzeugte Gährung zu verhindern. Sodann erhitzt man den Zuckersaft zum Kochen und entfernt den Schaum, welcher sich an der Oberfläche ansammelt, dampft die klare Flüssigkeit in kupfernen Pfannen ein, filtrirt durch Säcke von Leinenzeug, verdampft dann bis zur Syrupsconsistenz und lässt erkalten, wobei sich der Zucker in kleinen braungefärbten Krystallen ausscheidet (Rohrzucker). Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Concentriren eine zweite Krystallisation, und zuletzt bleibt ein dicker brauner Syrup, die Melasse, welche nicht krystallisirbar ist. Der Rohrzucker wird nach Europa gebracht, um dort gereinigt oder raffinirt zu werden. Man löst zu diesem Zwecke denselben in Wasser, setzt etwas Kalk zu und filtrirt. Die braungefärbte Flüssigkeit wird entfärbt, indem man sie durch eine dicke Lage von Knochenkohle laufen lässt und das farblose Filtrat im luftverdünnten Raume soweit eindampft, dass die Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Im luftverdünnten Raume kocht die Zuckerlösung bei einer niederen Temperatur, als bei gewöhnlichem Luftdrucke, und dadurch wird sowohl vermieden, dass sich unkrystallisirbarer Zucker bildet, als auch dass durch zu starkes Erhitzen Verkohlung und Braunfärbung stattfindet. Die concentrirte Lösung lässt man entweder in Thonformen erkalten und erhält so den Hutzucker, oder man lässt die nicht zu concentrirte Lösung langsam verdunsten, wobei sich der Zucker in grossen Krystallen ausscheidet (Kandiszucker). Die Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben ist ganz ähnlich.

Der Rohrzucker krystallisirt in monoklinischen Prismen, welche beim Zerschlagen im Dunkelen leuchten; sein specifisches Gewicht ist 1,606. Er löst sich in $1/3$ seines Gewichtes kalten und in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser; in verdünntem Weingeist ist er schwer löslich und in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Bei 160° schmilzt der Zucker zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer

glasartigen amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt, welche nach einiger Zeit krystallinisch und undurchsichtig wird. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser und eine braungefärbte Masse, Caramel genannt, bleibt zurück. Von Salpetersäure wird der Zucker leicht oxidirt, und es bilden sich je nach der Dauer der Einwirkung und Concentration der Säure entweder Zuckersäure oder Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker rasch unter Entweichen von Schwefeldioxid. Behandelt man Zucker mit einem Gemische der beiden Säuren in der Kälte, so erhält man eine ätherartige Verbindung der Salpetersäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{18}\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}O_{11}$, welche wie Nitromannit durch Stoss explodirt.

Aus Salzlösungen der edlen Metalle reducirt der Rohrzucker beim Erwärmen der Metalle; aus einer alkalischen Lösung eines Kupfersalzes fällt er beim Kochen langsam Cuproxid, $Cu_2O$. Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, bringt man aber Hefe in die Lösung desselben, so zersetzt er sich unter Aufnahme von Wasser in gleiche Theile Trauben- und Fruchtzucker, welche beide gährungsfähig sind:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Dieselbe Veränderung erleidet der Zucker, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Der Rohrzucker verbindet sich mit Metalloxiden zu eigenthümlichen Verbindungen, z. B. Zuckerkalk, $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$; andere Oxide, z. B. Bleioxid, verbinden sich mit Zucker unter Austritt von Wasser, so dass das Metall einen Theil des Wasserstoffs ersetzt, $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker kommt nur in der Milch der Säugethiere vor; man erhält ihn durch Eindampfen von Molken in harten rhombischen Krystallen, welche 1 Molekül Krystallisationswasser enthalten, welches bei 140° entweicht. Der Milchzucker löst sich in 6 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers, schmeckt nur wenig süss und fühlt sich im Munde sandig an. Durch Hefe wird er nicht direct in Gährung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer grösseren Menge von Hefe zusammen, so tritt erst nach längerer Zeit Gährung ein. Mit faulem Käse geht er in Milchsäuregährung über; neben Milchsäure bilden sich dabei stets etwas Alkohol und Mannit.

Erhitzt man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in Galactose, ein dem Traubenzucker ähnlicher Körper, welcher direct gäh-

rungsfähig ist und mit Salpetersäure oxidirt Schleimsäure liefert. Eine alkoholische Lösung eines Kupfersalzes wird von Milchzucker schon in der Kälte unter Abscheidung von Cuproxid reducirt. Mit Salpetersäure oxidirt, verwandelt sich der Milchzucker in Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Die Melitose findet sich in einer Art von Manna, welche in Van Diemensland aus Eucalyptusarten ausschwitzt. Die Melezitose oder Lärchenzucker kommt in einer mannaartigen Substanz vor, welche von *Pinus Larix* abstammt, und die Mycose ist im Mutterkorn enthalten.

---

Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker oder Stärkezucker. Diese Zuckerart ist in den meisten süssen Früchten und im Honig enthalten, begleitet von Levulose und etwas Rohrzucker; er findet sich ferner in geringer Menge als normaler Bestandheil fast aller thierischen Flüssigkeiten, wie Blut, Eiweiss, Eigelb und Urin. In grösserer Menge, bis 10 Proc., findet er sich im Urin bei der Harnruhr. Der Traubenzucker bildet eine körnig krystallinische Masse oder kleine nadelförmige Krystalle, welche die Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ haben; beim Erhitzen entweicht das eine Molekül Wasser; er löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Aus alkalischen Kupferlösungen fällt er beim Erhitzen augenblicklich rothes Cuproxid; man benutzt diese Eigenschaft, um die Menge von Dextrose in einer Flüssigkeit nachzuweisen, indem man eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalte so lange zusetzt, als noch rothes Oxid ausfällt. Aus Silbersalzen fällt die Dextrose metallisches Silber; ist die Lösung durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, so setzt sich das Silber an den Gefässwänden als spiegelnde Fläche ab. Die Dextrose kann künstlich aus anderen Kohlenhydraten erhalten werden; Rohrzucker wird durch verdünnte Säuren in ein Gemisch gleicher Theile von Dextrose und Levulose verwandelt; kocht man Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht nur Dextrose; dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkemehl durch Behandeln mit einem Malzaufguss.

Kommt die Dextrose zusammen mit Levulose vor, wie im

Honig, so kann man sie daraus erhalten, indem man den körnigen Rückstand auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Salpetersäure oxidirt die Dextrose zu Zuckersäure und Oxalsäure.

Levulose. Der linksdrehende Fruchtzucker ist nicht krystallisirbar und bildet einen farblosen Syrup, der sich leichter in Wasser und Alkohol löst als der Traubenzucker; er reducirt alkalische Kupferlösungen wie der letztere. Man stellt die Levulose am besten aus mit Säuren behandeltem Rohrzucker dar, dessen Lösung man mit gelöschtem Kalk zusammenreibt und den Brei stark auspresst, um die flüssige Kalkverbindung der Dextrose zu entfernen; den festen trocknen Rückstand, der aus der Kalkverbindung der Levulose besteht, zersetzt man mit Oxalsäure, filtrirt dann Calciumoxalat ab und concentrirt die Lösung durch Verdampfen.

---

Die beiden Säuren, Schleimsäure und Zuckersäure, welche man durch Oxidation der verschiedenen Zuckerarten mit Salpetersäure erhält, sind isomer und haben die Formel $C_6H_{10}O_8$; man kann dieselben als Oxidationsproducte des sechswerthigen Alkohols Mannit betrachten; durch Wasserstoff im Entstehungszustande geht der durch Säuren veränderte Rohrzucker in Mannit über und steht deshalb zu diesem Alkohol in ähnlicher Beziehung wie Aldehyd zum gewöhnlichen Alkohol:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol | $C_2H_6O$ | Aldehyd | $C_2H_4O$ | Essigsäure | $C_2H_4O_2$ |
| Mannit | $C_6H_{14}O_6$ | Zucker | $C_6H_{12}O_6$ | Mannitsäure | $C_6H_{12}O_7$ |
| | | Oxalsäure | $C_2H_2O_4$ | | |
| | | Schleimsäure, Zuckersäure | $C_6H_{10}O_8$ | | |

## Gährung.

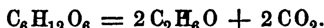
Unter Gährung versteht man eine eigenthümliche Art von Zersetzungen, welche ganz verschieden von den gewöhnlichen chemischen Veränderungen sind. Viele organische Stoffe sind fähig, in Gährung überzugehen, d. h. eine bestimmte Zersetzung zu erleiden, ohne dass ein anderer Körper an dieser Umsetzung direct Theil nimmt; es müssen aber dabei gewisse, ebenfalls in Zersetzung begriffene, stickstoffhaltige Körper (Eiweisssubstanzen) gegenwärtig sein. Man nennt

solche Stoffe Gährungsmittel oder **Fermente**, und je nach der Natur des gährenden Körpers oder des Fermentes sind die Producte der Gährung verschieden. Man glaubte lange, dass die Gährung durch die Zersetzung dieser Fermente hervorgerufen würde; aber neuere sorgfältige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Gährung nur in Gegenwart gewisser organisirter Wesen stattfindet, dass dieselben die wirklichen Gährungserzeuger sind, dass der ganze Gährungsvorgang auf der Entwickelung mikroskopischer Pflanzen und Thiere beruht und dass jede eigenthümliche Species eine besondere Gährung hervorbringt. Damit die organisirten Wesen sich in der Flüssigkeit entwickeln können, ist vor allem nöthig, dass sie ihre richtige Nahrung vorfinden; wie die höheren Pflanzen, so erfordern auch diese winzigen Gebilde zu ihrer Ernährung Kohlensäure, Ammoniak und gewisse Salze, namentlich Phosphate; diese Nahrungsmittel werden denselben durch die vorhandenen Eiweisskörper geliefert; dieselben sind indess nicht nothwendig, und man kann dieselben durch rein anorganische Ammoniaksalze und Phosphate ersetzen. Ausserdem erfordert jede bestimmte Art der Gährung eine bestimmte Temperatur.

In vielen Fällen tritt Gährung ein, ohne dass der Flüssigkeit ein Ferment zugesetzt wurde; so kommt Most von selbst in Gährung; Bier, Wein, Milch, Urin werden sauer oder zersetzen sich, wenn sie lange Zeit der Luft ausgesetzt sind. Aber auch bei diesen Veränderungen sind stets Organismen vorhanden, und es sind wahre Gährungen; die atmosphärische Luft enthält nämlich immer eine grosse Menge von Keimen und Sporen niederer Organismen, welche, sobald sie eine Flüssigkeit treffen, in welcher die zu ihrer Entwickelung nothwendigen Bedingungen vorhanden sind, sich weiter entwickeln. Bringt man Flüssigkeiten, welche leicht in Gährung übergehen, nur mit solcher Luft in Berührung, welche man durch eine glühende Platinröhre geleitet hat, wodurch die Keimkörner zerstört werden, oder filtrirt man die Luft einfach durch Baumwolle, welche die Sporen zurückhält, so tritt keine Gährung ein, und die Flüssigkeit kann beliebig lange Zeit aufbewahrt werden, ohne dass die geringste Veränderung eintritt.

1) **Alkoholgährung**. Das Ferment der geistigen Gährung ist die Hefe; dieselbe ist ein aus einzelnen runden Zellen bestehendes Pflänzchen (*Mycoderma cerevisiae*), welches sich durch Knospung fortpflanzt. In verdünnten Lösungen der

Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$ erzeugt dieselbe eine regelmässig verlaufende Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxid:



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Gegen 6 Proc. Zucker werden dabei auf andere Weise zersetzt. Aus einem Theil desselben bilden sich ungefähr 2,5 Proc. Glycerin und 0,6 bis 0,7 Proc. Bernsteinsäure; ein anderer Theil wird von der Hefe als Nahrung verbraucht und in Cellulose und Fette (1,2 bis 1,5 Proc.) verwandelt. Die geistige Gährung findet am schnellsten bei einer Temperatur von 25° bis 30° statt; unter 5° hört dieselbe auf.

2) Milchsäuregährung. Auch das Ferment dieser Gährung ist ein Pflänzchen, in dessen Gegenwart der Zucker in Milchsäure zerfällt:



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3.$$

Diese Zersetzung tritt leicht ein, hört aber auf, sobald die Flüssigkeit sauer wird; um die Gährung zu befördern, setzt man daher Kreide zu, wodurch die gebildete Milchsäure gebunden wird. Die günstigste Temperatur für die Bildung der Milchsäure ist 30 bis 35°.

3) Buttersäuregährung. Lässt man die bei der Milchsäuregährung erhaltene Flüssigkeit längere Zeit bei einer Temperatur über 36° stehen, so tritt weitere Zersetzung ein; es entwickelt sich Wasserstoff und die Milchsäure wird in Buttersäure verwandelt; dabei tritt ein mikroskopisches, mit freiwilligerBewegung begabtes, organisches Gebilde in der Flüssigkeit auf.

4) Schleimige Gährung. Bei dieser Gährung, welche ebenfalls durch ein pflanzliches Ferment veranlasst wird, verwandelt sich der Zucker in Mannit und eine besondere Art von Gummi.

---

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$ (Stärkegummi). Wenn Stärkemehl auf 150° erhitzt wird, verwandelt es sich in Dextrin. Feuchtet man die Stärke mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure

an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Setzt man zu warmem Stärkekleister einen wässerigen Malzaufguss und erwärmt längere Zeit auf 60 bis 70°, so wird die Masse dünnflüssig, indem die Stärke sich in ein Gemisch von Dextrin und Dextrose verwandelt. Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche gummiartige Masse, welche sich leicht in Wasser löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Dextrose. Es wird im Grossen dargestellt und statt des arabischen Gummis verwendet.

Gummi, $C_6H_5O_{10}$. Unter dem Namen Gummi fasst man eine Anzahl Körper zusammen, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind; dieselben sind amorph, in Wasser mehr oder weniger löslich, unlöslich in Weingeist und werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

Das arabische Gummi kommt von verschiedenen Arten von Acacia und besteht aus den Calcium- und Kaliumsalzen der Gummisäure. Man erhält dieselbe als weisse amorphe Masse, wenn man zu einer Lösung des arabischen Gummis Salzsäure setzt und dann mit Alkohol fällt. Das Kirschgummi hat ähnliche Eigenschaften, ist aber nur zum Theil in Wasser löslich. Gummi-Traganth ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser quillt es zu einem Schleim auf.

Inulin ist in den Wurzeln vieler Pflanzen enthalten; es bildet den Uebergang von Gummi zu Stärke, in kaltem Wasser ist es wenig löslich und quillt nur auf; in kochendem Wasser löst es sich leicht; mit verdünnten Säuren gekocht wird es in Levulose verwandelt.

Glycogen oder thierisches Stärkemehl ist ein weisses amorphes Pulver, welches in der Leber enthalten ist; es ist in kaltem Wasser löslich und wird von verdünnten Säuren in Dextrose übergeführt.

Stärkemehl, $C_6H_{10}O_5$. Diese im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitete Substanz bildet ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop aus kleinen, runden oder länglichen Körnchen bestehend erscheint (Fig. 61 und 62 a. f. S.), welche eine organisirte Structur haben. Die Grösse und Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemehlarten sehr verschieden. So ist z. B. der Durchmesser von

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kartoffelstärke | . . 0,185 Mm. | Maisstärke . . . . | 0,030 Mm. |
| Sagostärke . . . . | 0,070 „ | Hirsenstärke . . . | 0,010 „ |
| Weizenstärke . . . | 0,050 „ | Runkelrübenstärke | 0,004 „ |

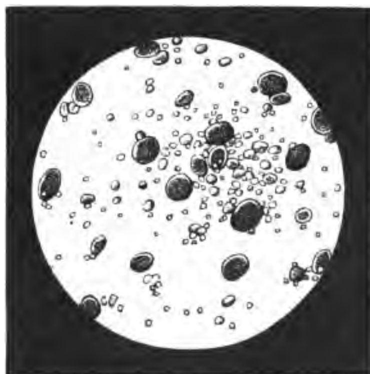
Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich; erhitzt man aber Stärkemehl mit Wasser auf 70 bis 72°, so schwillt es auf, indem die Körper platzen, und es bildet sich eine dicke schleimige Masse, der Stärkekleister. Kocht man den Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so werden die einzelnen Theilchen der Stärke so fein zertheilt, dass sie durch das Filter gehen; durch fortgesetztes Kochen werden sie vollkommen löslich, und die Flüssigkeit wird klar. Aus dieser Lösung fällt Alkohol ein weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver (lösliches Stärkemehl). Wird Stärke auf 160° erhitzt, so wird sie in Dextrin verwandelt. Das unlösliche wie das lösliche Stärkemehl bilden mit Jod eine tief blau gefärbte Verbindung; kocht man diese Jodstärke mit Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, erscheint aber beim Erkalten wieder. Diese Reaction ist charakteristisch für Stärkemehl; Dextrin und die ande-

Fig. 61.



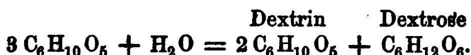
Kartoffelstärke.

Fig. 62.



Weizenstärke.

ren mit Stärke isomeren Körper werden durch Jod nicht gebläut. Erwärmt man Stärkekleister auf $70^0$ und setzt einen Malzaufguss hinzu, so wird derselbe dünnflüssig; das Malz enthält eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz, **Diastase** genannt, unter deren Einfluss das Stärkemehl sich unter Aufnahme von Wasser in Dextrin und Dextrose verwandelt; durch längere Einwirkung der Diastase geht das Dextrin nach und nach in Dextrose über:



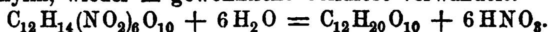
$$3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = \underset{\text{Dextrin}}{2\,C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Verdünnte Schwefelsäure hat eine ganz ähnliche Wirkung wie die Diastase. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst Stärkemehl in der Kälte auf und bildet Stärkemehlschwefelsäure. Von höchst concentrirter Salpetersäure wird es ebenfalls ohne Gasentwickelung gelöst; setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt ein weisses Pulver, Xyloïdin, $C_{12}H_9(NO_2)O_{10}$ genannt, heraus; dasselbe verpufft beim Erhitzen und explodirt beim Daraufschlagen mit dem Hammer. Die Molecularformel des Stärkemehls ist nicht sicher festgestellt; aber jedenfalls ein Vielfaches der obigen einfachsten Formel.

**Cellulose**, $C_6H_{10}O_5$. Die Cellulose bildet das feste Gerüste des Pflanzenkörpers; man erhält dieselbe am besten rein aus Baumwolle oder Leinenfaser, aus welchen man die Beimischungen durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Kalilauge, verdünnten Säuren, Aether u. s. w., entfernt. Die Cellulose ist ein weisser Körper, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und immer die Structur des Pflanzengewebes zeigt, aus dem sie dargestellt wurde. Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine Auflösung von Kupferoxid in Ammoniak; Säuren fällen sie daraus wieder als weisse, amorphe Masse. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Cellulose zuerst in eine in Wasser unlösliche Substanz, welche von Jod blau gefärbt wird; bei längerer Einwirkung entsteht ein dem Dextrin sehr ähnlicher Körper. Kocht man die saure Lösung mit Wasser längere Zeit, so entsteht ein gährungsfähiger Zucker. Taucht man Papier (das hauptsächlich aus Cellulose besteht) in Schwefelsäure, welche mit dem halben Raumtheil Wasser verdünnt ist, und wäscht dann gut aus, so erhält man das Pergamentpapier, welches grosse Aehnlichkeit mit Pergament und thierischen Blasen hat und zur Dialyse (s. Seite 114) verwendet wird.

**Schiessbaumwolle** oder Pyroxylin. Taucht man Baum-

wolle oder Papier in concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bleiben dieselben anscheinend unverändert; nach dem Auswaschen und Trocknen zeigt es sich jedoch, dass sich eine leicht entzündliche explodirende Verbindung gebildet hat, indem ein Theil des Wasserstoffs der Cellulose durch die einwerthige Atomgruppe $NO_2$ ersetzt worden ist. Je nach der Darstellung sind die Eigenschaften des erhaltenen Productes verschieden. Die lösliche Schiesswolle oder Collodionwolle ist nicht sehr explosiv und löst sich in einem Gemische von Alkohol und Aether zu einer klaren Flüssigkeit, Collodium genannt. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Pyroxylin als durchsichtige Haut zurück. Das Collodium wird in der Photographie gebraucht, um Glasplatten mit einer durchsichtigen Schicht, welche Silbersalze enthält, zu überziehen. Die in Aether unlösliche Schiesswolle explodirt sehr heftig und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$. Mit Eisenchlorürlösung behandelt wird sie, sowie das lösliche Pyroxylin, wieder in gewöhnliche Cellulose verwandelt:



$$C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10} + 6H_2O = C_{12}H_{20}O_{10} + 6HNO_3.$$

Die freiwerdende Salpetersäure verwandelt das Ferrosalz in eine Ferridverbindung und Stickoxid entweicht.

Die Schiessbaumwolle ist als Ersatzmittel für Schiesspulver vorgeschlagen worden, aber noch wenig in Aufnahme gekommen. Ihre Vorzüge sind: 1. dass für dieselbe Gewichtsmenge die explodirende Kraft der Schiesswolle grösser ist, als die des Pulvers; 2. dass die Schiesswolle beim Verbrennen keinen festen Rückstand hinterlässt (indem sie sich in Kohlendioxid Wasser und Stickstoff verwandelt) und deshalb die Schiesswaffen rein hält; 3. wird die Schiesswolle mit Wasser befeuchtet, so wird sie unentzündlich, erhält aber durchs Trocknen alle ihre explosiven Eigenschaften wieder.

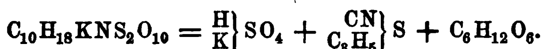
Tunicin ist eine der Cellulose sehr ähnliche Substanz, welche in den Säcken der Seescheiden (Ascidien) enthalten ist.

## Glucoside.

Im Pflanzenreiche finden sich eine grosse Menge von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, in gährungsfähigen Zucker und andere Körper zerfallen; man nennt dieselben Glucoside und kann dieselben als eine Art zusammengesetzter Aether des Zuckers betrachten. Viele der sogenannten Bitter-

stoffe, Farbstoffe u. s. w. gehören in diese Gruppe. Wir können nur einige der wichtigsten dieser Verbindungen näher betrachten.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. Das ätherische Senföl oder Allylsulfocyanat ist im Samen des schwarzen Senfes nicht fertig gebildet enthalten, sondern es entsteht durch eine Art Gährung aus dem Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, der Myronsäure. Wird der gepulverte Senfsamen mit Wasser übergossen, so zerfällt das Salz unter dem Einfluss eines im Senfsamen vorkommenden Fermentes in Kaliumhydrosulfat, Senföl und Zucker:



$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} SO_4 + \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\} S + C_6H_{12}O_6.$$

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, findet sich in den bitteren Mandeln; man erhält es daraus durch Ausziehen mit Weingeist und Fällen mit Aether in Form kleiner weisser Krystalle, welche in Wasser löslich sind. Durch verdünnte Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin, einem in den Mandeln enthaltenen eiweissartigen Stoffe, wird es in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker zerlegt:



$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6.$$

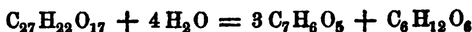
Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. Dieses Glucosid kommt in der Rinde der Weiden und Pappelarten vor und ist auch im Bibergeil (*castoreum*) gefunden worden. Es besteht aus weissen glänzenden Krystallblättchen, ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und besitzt einen stark bitteren Geschmack. Durch gewisse Fermente zerfällt es in Zucker und Saligenin, $C_7H_8O_2$:



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Tannin oder Gerbsäure, $C_{27}H_{22}O_{17}$. Im Pflanzenreich sehr verbreitet finden sich eine Anzahl von Verbindungen, welche schwach sauer reagiren, stark zusammenziehend schmecken und mit Eisenchlorid grüne oder blaue Fällung geben. Dieselben schlagen Leim und Eiweisskörper aus ihren Lösungen nieder und verbinden sich mit thierischer Haut und bilden Leder. Man bezeichnet diese Substanzen mit dem allgemeinen Namen Gerbsäuren; unter diesen ist die Galläpfelgerbsäure oder das Tannin am besten untersucht. Man stellt es aus den Galläpfeln durch Ausziehen mit wasserhaltigem Aether dar; es bildet ein amorphes gelbliches Pulver, welches sich leicht in Alkohol und Wasser löst und in reinem Aether unlöslich ist. Lässt man eine Gerbsäurelösung an der Luft stehen, oder kocht man die

selbe mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich Gallussäure, $C_7H_6O_5$, und Zucker:

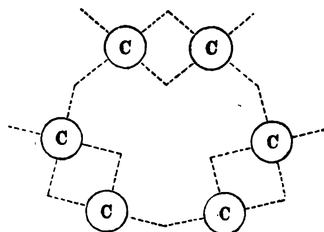


$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$$

---

## Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich von den bisher betrachteten dadurch unterscheiden, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, und dass sie zum mindesten 6 Atome dieses Elementes enthalten. Die Kohlenstoffatome müssen also in den aromatischen Körpern dichter an einander gelagert sein, oder sich gegenseitig mit mehr als einer Verbindungseinheit gebunden haben. Die einfachste Verbindung in dieser Gruppe ist das Benzol, $C_6H_6$, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs sich 18 gegenseitig gesättigt haben und die sechs übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen der aromatischen Gruppe auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einwerthige Elemente oder Radicale ersetzt wird; dieselben enthalten folglich alle einen gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern, der aus 6 Atomen besteht, deren jedes noch eine nicht mit dem Kohlenstoffe des Kernes gesättigte Verbindungseinheit besitzt; die Constitution dieser Gruppe von Kohlenstoffatomen lässt sich durch folgende graphische Formel wiedergeben:



Die Kohlenstoffatome sind also abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; werden die übrigen sechs durch Wasserstoff gesättigt, so hat man Benzol. Wird für 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor substituirt, so erhält man Chlorbenzol, eine Verbindung, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und in welcher das Chlor nicht so leicht gegen einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann, als wie bei den Chloriden der Alkoholradicale.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Brom- und Jodsubstitutionsproducte. Tritt an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so erhält man eine alkoholartige Verbindung, Phenol genannt, welche sich von den eigentlichen Alkoholen gerade so unterscheidet, wie das Monochlorbenzol von den Chloriden, d. h. die Gruppe $OH$ ist im Phenol fester gebunden, als in den Alkoholen. Der Wasserstoff des Benzols wird sehr leicht durch $NO_2$, das Radical der Salpetersäure, ersetzt; hierdurch entstehen Nitroverbindungen des Benzols, und dieselben lassen sich leicht durch Reduction in Stickstoffbasen oder Amidoderivate überführen, welche die einwerthige Gruppe $NH_2$ enthalten. Die wichtigsten einfachen Verbindungen, welche sich vom Benzol ableiten, sind also die folgenden:

| | |
|---|---|
| Benzol . . . . . . . . . . . | $C_6H_6$ |
| Monochlorbenzol . . . . . . | $C_6H_5Cl$ |
| Phenol . . . . . . . . . . . | $C_6H_5OH$ |
| Nitrobenzol . . . . . . . . . | $C_6H_5NO_2$ |
| Amidobenzol oder Anilin . . | $C_6H_5NH_2$. |

Mehrere dieser Radicale können aber auch gleichzeitig mehrere Wasserstoffatome im Benzol ersetzen, und hierdurch wird die Anzahl der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff sehr bedeutend. Treten an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol oder dessen Derivaten kohlenstoffhaltige Radicale, so erhält man die kohlenstoffreicheren Körper dieser Gruppe. Wir kennen z. B. Kohlenwasserstoffe, welche mit Benzol eine homologe Reihe bilden, oder von denen ein jeder 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als der vorhergehende; dieselben sind Benzol, in welchem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Methyl, $CH_3$, ersetzt sind:

| | | | Siedepunkt. |
|---|---|---|---|
| Benzol . . . . . . . . . . | $C_6H_6$ | | 82° |
| Toluol oder Methylbenzol . | $C_7H_8$ | $= C_6H_5\ CH_3$ | 111° |
| Xylol oder Dimethylbenzol . | $C_8H_{10}$ | $= C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ | 139° |
| Cumol oder Trimethylbenzol | $C_9H_{12}$ | $= C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ | 168° |

In diesen Verbindungen kann der Wasserstoff des Benzolrestes gerade wie im Benzol selbst durch Elemente oder Radicale ersetzt werden, und es entstehen hierdurch Substitutionsderivate, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten; aber auch im Methyl kann eine solche Substitution stattfinden und hierdurch werden Verbindungen erzeugt, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradicale zeigen. Vom Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol, $C_6H_5CH_3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Monochlortoluol | $C_6H_4Cl\ CH_3$ | Benzylchlorid | $C_6H_5CH_2Cl$ |
| Cressol . . . . | $C_6H_4OH\ CH_3$ | Benzylalkohol | $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$ |
| Nitrotoluol . . | $C_6H_4NO_2CH_3$ | — | |
| Amidotoluol . . | $C_6H_4NH_2CH_3$ | Benzylamin . | $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$ |

Durch Oxidation erhält man aus dem Benzylalkohol den Benzoylaldehyd, $C_6H_5COH$, und die Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$.

Di- und Trimethylbenzol geben ähnliche isomere Doppelreihen. Statt Methyl können aber auch alle anderen bekannten einwerthigen Alkoholradicale für Wasserstoff substituirt werden, und da in denselben ebenfalls solche Substitutionen möglich sind, so sieht man leicht ein, dass die Anzahl der aromatischen Verbindungen nicht nur eine ausserordentlich grosse ist, sondern dass auch in denselben eine fast unbegrenzte Menge isomerer Körper vorkommt.

So sind z. B. isomer:

1. Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ und Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$.

2. Cumol oder Trimethylbenzol, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, Aethyltoluol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C\ H_3\end{cases}$, und Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$.

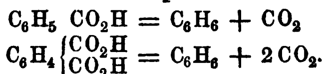
Da alle diese Kohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, so ist es von grosser Wichtigkeit, dieselben sicher unterscheiden zu können, und dieses ist sehr leicht, da, wenn man dieselben mit oxidirenden Mitteln, wie verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure, behandelt, jedes der angelagerten Alkoholradicale in Carboxyl übergeführt wird. So geben Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5CH_3$, Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, Amylbenzol, $C_6H_5C_5H_{11}$, bei der Oxidation eine und dieselbe Säure, nämlich Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$. Das mit dem Aethylbenzol isomere Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, giebt als erstes Product die einbasische Toluylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_3\end{cases}$, welche durch weitere Oxidation in die zweibasische Terephtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, übergeführt wird, und dieselbe Säure entsteht aus Methyltoluol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$, und Diäthylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$. Der von den Kohlenwasserstoffen durch diese Oxidationen abgespaltene Kohlenstoff wird dabei zu Kohlendioxid oder zu Essigsäure oxidirt.

Benzol, $C_6H_6$. Der Benzol kann synthetisch aus den Elementen aufgebaut werden. Erhitzt man nämlich Acetylen, welches bekanntlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, auf eine etwas unter Rothglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modificationen und zwar bildet sich als Hauptproduct Triacetylen oder Benzol:



$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

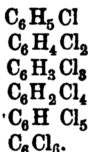
Benzol entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich namentlich in grösserer Menge im leichten Steinkohlentheeröl, aus dem man es fast ausschliesslich dargestellt; auch in einigen Steinölen ist etwas Benzol enthalten. Reines Benzol lässt sich leicht durch Destillation von Benzoësäure oder Terephtalsäure mit Kalk darstellen:



$$C_6H_5\ CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

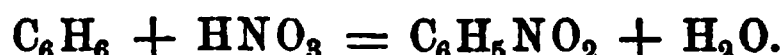
Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht; es siedet bei 82° und erstarrt bei 4,5° zu einer weissen krystallinischen Masse. Chlor und Brom greifen das Benzol leicht an und bilden Substitutionsproducte, indem 1 Atom Wasserstoff nach dem andern durch dieselben ersetzt wird.

So hat man die folgenden Chlorverbindungen dargestellt:



$$C_6H_5Cl$$
$$C_6H_4Cl_2$$
$$C_6H_3Cl_3$$
$$C_6H_2Cl_4$$
$$C_6HCl_5$$
$$C_6Cl_6.$$

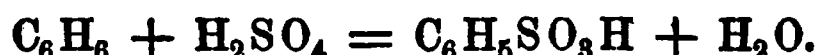
Das Benzol löst sich leicht unter Wärmeentwickelung in concentrirter Salpetersäure; fügt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, heraus:



$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht und deshalb in der Parfümerie Verwendung findet. Durch reducirende Mittel wird es in Anilin verwandelt. Erwärmt man Benzol mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bildet sich Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, eine weisse, feste, in Nadeln krystallisirende Substanz.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol bildet sich die Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$:



$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Dieselbe bildet kleine weisse Krystalle, ist sehr beständig, und kann mit Wasser, so wie Alkalien ohne Zersetzung gekocht werden.

Phenol oder Carbolsäure, $C_6H_5OH$, ist ein weisser in langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im schweren Steinkohlenöl vorkommt. Aus Benzol erhält man diese Verbindung, wenn man das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure mit Aetzkali schmilzt:



$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3.$$

Das Phenol schmilzt bei 42° und siedet bei 184°. Es hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden und ätzenden Geschmack; es besitzt keine saure Reaction, geht aber mit Metalloxiden salzartige Verbindungen ein und wird deshalb auch Carbolsäure genannt. Leitet man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol:



$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Phosphorpentachlorid führt es in Monochlorbenzol über:



$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Das Phenol wird für sich oder mit Kalk verbunden als Desinficirmittel gebraucht, da es in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Zersetzung und Fäulniss organischer Stoffe zu verhindern; das Phenol kommt im Handel häufig unter dem falschen Namen Kreosot vor. Das echte Kreosot wird weiter unten beschrieben werden.

Trinitrophenol oder Picrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Concentrirte Salpetersäure greift Phenol heftig an und ersetzt je nach der Dauer der Einwirkung eins, zwei oder mehrere Atome Wasserstoff durch $NO_2$. Die Trinitroverbindung ist unter dem Namen Picrinsäure bekannt; dieselbe bildet gelbe Krystalle, ist löslich in Wasser und hat einen stark bitteren Geschmack. Ausser Phenol geben noch viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper Picrinsäure als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure. Die Picrinsäure färbt Seide und Wolle gelb und findet daher in der Färberei Verwendung.

Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5NH_2$. Nitrobenzol wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande leicht in Anilin verwandelt:



$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Um diese Reduction im Kleinen auszuführen, bringt man das Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zusammen und erwärmt gelinde; man erhält eine klare Lösung, aus der sich bei Zusatz eines Alkalis das Anilin in öligen Tropfen ausscheidet. Fabrikmässig stellt man Anilin dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenfeilspänen und Essigsäure destillirt. Das Anilin findet sich ausserdem in den Destillationsproducten der Steinkohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, bei $0^0$ das specifische Gewicht 1,036 hat und bei $182^0$ siedet; in Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Das Anilin reagirt nicht alkalisch, neutralisirt aber Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen. Der in der Gruppe $NH_2$ enthaltene Wasserstoff kann durch Alkoholradicale ersetzt werden; das Anilin vereinigt sich nämlich direct wie das Ammoniak nicht bloss mit Säuren, sondern auch mit Jodiden der Alkoholradicale, z. B. Aethyljodid; diese Verbindung wird durch Aetzkali zersetzt, und es entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das Aethylanilin, $C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\end{cases}$; auf dieselbe Weise kann das zweite Wasserstoffatom durch ein

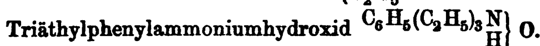
Alkoholradical ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines Alkoholradicals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxid zersetzt wird, wodurch eine dem Tetrāthylammoniumhydroxid ähnliche, stark ätzende und nicht flüchtige Base entsteht:



Anilin $C_6H_5N\begin{cases}H\\H\end{cases}$ Aethylanilin $C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\end{cases}$

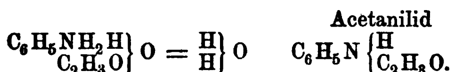


Diäthylanilin $C_6H_5N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$



Triäthylphenylammoniumhydroxid $\left.\begin{matrix}C_6H_5(C_2H_5)_3N\\H\end{matrix}\right\}O.$

Das Anilin verhält sich hiernach den Aminbasen sehr ähnlich und wird deshalb auch Phenylamin genannt, d. h. Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Phenyl, $C_6H_5$, ersetzt ist. Tritt ein Säureradical an die Stelle von Wasserstoff in $NH_2$, so erhält man ein Anilid. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5NH_2H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \overset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_3O.\end{cases}}$$

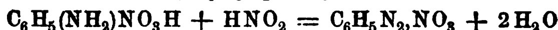
Das Anilin wird fabrikmässig in grosser Menge dargestellt und zur Bereitung der Anilinfarben verwendet, welche in der Kattundruckerei und Seiden- und Wollenfärberei eine ausgebreitete Anwendung finden.

Fügt man zu einer wässerigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Roth übergeht. Vermittelst dieser Reaction kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bringt man Anilin mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammen, so entsteht eine schöne tiefblaue Färbung, welche indess bald wieder verschwindet. Der blauviolette Farbstoff, welcher bei diesen Reactionen sich bildet, wird im Grossen dargestellt und führt im Handel den Namen Anilinpurpur oder Mauve; derselbe enthält eine Stickstoffbase, welche Mauveïn genannt wird. Das Mauveïn hat die Formel $C_{27}H_{24}N_4$; seine Constitution ist bis jetzt nicht näher ermittelt, ebensowenig als die Beziehung, in welcher es zu Anilin steht. Man erhält diesen Farbstoff durch Vermischen kalter verdünnter Lösungen von Kaliumdichromat und Anilinsulfat, oder durch Kochen einer Lösung

von Anilinsulfat und Kupferchlorid. In beiden Fällen entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher ein Gemenge verschiedener Körper ist und nur wenige Procente Mauve enthält; der Niederschlag wird getrocknet und der Farbstoff mit Weingeist ausgezogen. Die anderen Anilinfarben werden später beschrieben werden.

Durch Reduction von Dinitrobenzol erhält man Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$, eine Stickstoffbase, von der drei isomere Modificationen bekannt sind, und von welcher sich, wie vom Anilin, eine grosse Anzahl von Derivaten ableiten.

Leitet man in eine wässerige Lösung von Anilinnitrat unter guter Abkühlung Stickstofftrioxid ein, so bildet sich Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2, NO_3$:



$$C_6H_5(NH_2)NO_3H + HNO_2 = C_6H_5N_2,NO_3 + 2H_2O$$

Diese Verbindung, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, hat die Eigenschaft, beim Stoss, so wie beim Erhitzen mit ausnehmender Heftigkeit zu explodiren. Mit Schwefelsäure behandelt, entsteht daraus Diazobenzolsulfat $\left.\begin{matrix}C_6H_5N_2\\C_6H_5N_2\end{matrix}\right\} SO_4$, welches ebenfalls höchst explosiv ist. Vermischt man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit Anilin, so bildet sich Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2,NH(C_6H_5)$, welches in goldgelben Krystallen auftritt und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Diese Verbindung hat die Eigenschaft, sich in Lösung in Gegenwart von Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2,C_6H_4(NH_2)$, umzusetzen, welches nicht explosiv ist und unter dem Namen Anilingelb als Farbstoff Verwendung findet.

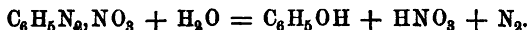
In den Diazoverbindungen tritt $N_2$ als zweiwerthig auf, indem zwei Verbindungseinheiten eines jeden Stickstoffatoms sich gegenseitig gesättigt haben:



$$C_6H_5 - N = N -$$

Die Gruppe Diazobenzol verhält sich als ein einwerthiges Radical, welches den Wasserstoff von Säuren, Hydroxiden und der Gruppe $NH_2$ u. s. w. ersetzen kann; so kennt man folgende Verbindungen: Diazobenzolkali $C_6H_5N_2OK$, Diazobenzolsilberoxid $C_6H_5N_2OAg$, Diazobenzolbromid $C_6H_5N_2Br$ u. s. w.

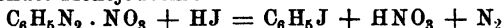
Wird die wässerige Lösung eines Diazobenzolsalzes gekocht, so entweicht Stickstoff und es bildet sich Phenol:



$$C_6H_5N_2,NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + HNO_3 + N_2.$$

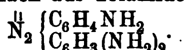
Sind dabei starke Säuren gegenwärtig, so nehmen dieselben Antheil an der Reaction. So erzeugt Salpetersäure je nach der

Concentration, die verschiedenen Nitrophenole; Jodwasserstoffsäure bildet Monojodbenzol:



$$C_6H_5N_2 . NO_3 + HJ = C_6H_5J + HNO_3 + N_2$$

Phenylenbraun. Dieser schön braune Farbstoff, der in der Wollenfärberei vielfach Verwendung findet, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidobenzol und besteht der Hauptsache nach aus Triamidodiazobenzol:

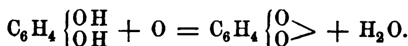


$$N_2 \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(NH_2)_2 \end{cases}.$$

Brenzcatechin, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$. Dieser Körper, welcher weisse glänzende Krystalle bildet, steht zu Phenol in einer ähnlichen Beziehung, wie Aethylenalkohol zu Aethylalkohol. Das Brenzcatechin findet sich in den Producten der trocknen Destillation des Catechu (der eingetrocknete Auszug von *Acacia Catechu*), mehrerer Gummiharze und des Holzes. Im Holztheer ist ausserdem noch das echte Kreosot enthalten, eine farblose Flüssigkeit, aus der man zwei Verbindungen abgeschieden hat, das Guajacol, $C_7H_8O_2$, und das Kreosol, $C_8H_{10}O_2$; beide Körper treten auch bei der trocknen Destillation des Guajacharzes auf. Das Guajacol giebt mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Methyljodid und Brenzcatechin und ist daher Methyl-Brenzcatechin, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ OH \end{cases}$.

Kreosol liefert unter denselben Umständen Methyljodid und die Verbindung $C_7H_8O_2$, welche homolog mit Brenzcatechin ist.

Isomer mit Brenzcatechin sind das Resorcin, ein Zersetzungsproduct mehrerer Gummiharze durch schmelzendes Aetzkali, sowie das Hydrochinon, eine Verbindung, welche bei trockner Destillation Chinasäure sowie durch Zusammenschmelzen von Jodphenol mit Aetzkali erhalten wird. Die Isomerie dieser drei Verbindungen findet darin ihre Erklärung, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten des Benzolkerns befinden. Im Hydrochinon sind dieselben mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in Verbindung, durch Oxidation geht dasselbe leicht in Chinon, $C_6H_4O_2$, über:

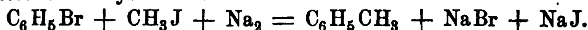


$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + O = C_6H_4 \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!> + H_2O.$$

Das Chinon bildet goldgelbe Nadeln, welche erstickend, dem Jod ähnlich riechen; das Tetrachlorchinon oder Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Chinon, Phenol und viele andere aromatische Verbindungen; es bildet kleine goldgelbe Schuppen und ist eine

sehr beständige Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht angegriffen wird.

Toluol, $C_6H_5CH_3$. Ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid wird von Natrium heftig angegriffen und es entsteht Methylbenzol:



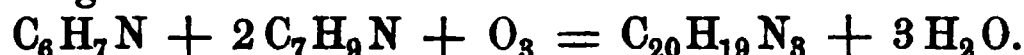
$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Das Methylbenzol oder Toluol kommt mit Benzol im Steinkohlentheer vor und findet sich ausserdem in den Destillationsproducten von Holz, Harzen und anderen Substanzen; es ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt.

Durch Einwirkung oxidirender Substanzen erzeugt das Toluol Benzoësäure; Chlor verwandelt es in der Kälte in Monochlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte in Nitrotoluol, $C_6H_4NO_2CH_3$, übergeführt; dasselbe existirt in zwei isomeren Modificationen, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen; das eine bildet farblose Prismen; das andere eine dem Nitrobenzol ähnliche Flüssigkeit. Das feste Nitrotoluol giebt mit Reductionsmitteln behandelt Amidotoluol oder Toluidin, $C_6H_4NH_2.CH_3$, eine krystallinische Substanz, deren Salze schön krystallisiren. Das Toluidin schmilzt bei 40,5° und siedet bei 198°. Das flüssige Nitrotoluol giebt ein flüssiges Amidotoluol.

Cressol, $C_6H_3OH.CH_3$. Diese dem Phenol sehr ähnliche Substanz findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und im echten Kreosot. Die käufliche Carbolsäure ist ein Gemisch von Phenol und Cressol. Das Cressol siedet bei 203°.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base sind der im Handel unter dem Namen Anilinroth oder Fuchsin vorkommende, prachtvoll rothe Farbstoff. Man erhält dasselbe durch Oxidation eines Gemisches von Anilin und Toluidin oder flüssigem Amidotoluol, welches man mit Arsensäure erhitzt; ausser Arsensäure können auch viele andere, leicht reducirbare Metallverbindungen dazu verwendet werden:



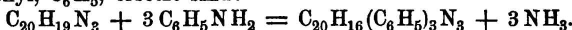
$$C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{19}N_3 + 3H_2O.$$

Die Salze des Rosanilins erscheinen im auffallenden Lichte grün, metallglänzend, im durchfallenden Lichte roth; sie lösen sich in Weingeist mit prachtvoll rother Farbe. Setzt man zu dieser Auflösung Kalilauge oder Ammoniak, so verschwindet die Farbe; das freie Rosanilin ist ein farbloser Körper, und nur seine Salze sind gefärbt, die Farbe erscheint deshalb wieder auf Zusatz einer Säure. Das Rosanilin nimmt, mit redu-

cirenden Substanzen behandelt, 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, eine Base, deren Salze farblos sind, und sich leicht durch Oxidation wieder in Rosanilinsalze verwandeln.

Im Rosanilin lassen sich leicht drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzen. Die Salze dieser Basen haben eine prachtvoll blauviolette Farbe und finden in der Färberei Verwendung, namentlich die des Triäthylrosanilins, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, das den Namen Hoffmann's Violett führt.

Erhitzt man Rosanilin mit Anilin, so erhält man das Anilinblau oder Rosanilin, in welchem drei Wasserstoffatome durch Phenyl, $C_6H_5$, ersetzt sind:



$$C_{20}H_{19}N_3 + 3\,C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3\,NH_3.$$

Das Anilingrün, das sich neben dem Violett beim Erhitzen von Rosanilin mit den Alkoholjodiden bildet, enthält die Ammoniumbase $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\} N_3 \left\{\begin{matrix}CH_3OH\\CH_3OH\end{matrix}\right.$; im Handel findet sich das schwerlösliche pikrinsaure Salz derselben.

## Benzylverbindungen.

Wenn Chlor in der Kälte auf Toluol einwirkt, so bildet sich Chlortoluol, indem das Chlor Wasserstoff in dem Benzolreste ersetzt; leitet man aber Chlor in kochendes Toluol, so tritt dasselbe an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl, und es entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann. Erhitzt man es z. B. mit Ammoniak, so erhält man das Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\\H\end{matrix}\right\} N$, welches eine starke Aminbase ist; mit Essigsäure und Kaliumacetat erhitzt, bildet sich Benzylacetat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\} O$.

Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\} O$, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; man stellt denselben am besten aus Bittermandelöl (dem Aldehyd dieser Reihe) dar, welches man mit Natriumamalgam und Wasser behandelt.

Benzoylaldehyd, $C_6H_5COH$ (Bittermandelöl). Durch Oxidation verwandelt sich Benzylalkohol in Benzoylaldehyd, dieselbe Substanz, welche durch Zersetzung des Amygdalins entsteht. Das Bittermandelöl erhält man am besten durch Destillation der vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln mit Wasser. Es ist eine

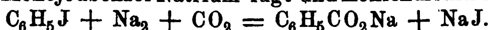
farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet; das im Handel vorkommende enthält Blausäure und ist deshalb giftig.

Das Bittermandelöl entsteht ferner, wenn man ein Gemisch eines Formates und Benzoats destillirt; eine Bildungsweise, welche ganz analog der des Acetylaldehyds ist.

Der Luft ausgesetzt oder mit oxidirenden Körpern behandelt geht es in Benzoësäure über.

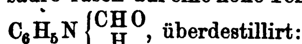
Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$. Diese Säure findet sich fertig gebildet in verschiedenen Harzen, namentlich im Benzoëharz, und im Harn der Grasfresser. Sie entsteht bei der Oxidation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche ein Alkoholradical enthalten.

Synthetisch erhält man die Benzoësäure aus Benzol, wenn man zu Monojodbenzol Natrium fügt und Kohlendioxid einleitet:



$$C_6H_5J + Na_2 + CO_2 = C_6H_5CO_2Na + NaJ.$$

Aus Anilin erhält man dieselbe, indem man es mit Oxalsäure rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, wobei Formanilid,



$C_6H_5N\begin{cases}CHO\\H\end{cases}$, überdestillirt:



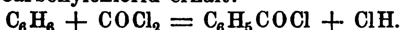
$$C_6H_5NH_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5NHCHO + H_2O + CO_2.$$

Wird diese Verbindung mit starker Salzsäure destillirt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in das Benzonitril, $C_6H_5CN$, welches mit Kalilauge gekocht Benzoësäure giebt.

Aus Benzoëharz erhält man die Säure durch Sublimation. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, glänzenden Blättern; sie schmilzt bei 121° und siedet bei 250°; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lösungen einen isabellfarbenen Niederschlag von Ferridbenzoat.

Von starker Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, verwandelt, welche durch Reductionsmittel in Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, übergeführt wird, ein Körper, in welchem, wie in der Benzoësäure, Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, der aber auch wie Amidotoluol sich mit Säuren verbindet.

Benzoylchlorid, $C_6H_5COCl$. Eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure oder durch Erhitzen von Benzol und Carbonylchlorid erhält:

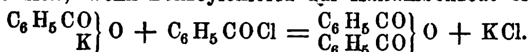


$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + ClH.$$

Mit Wasser zerfällt dieselbe, ähnlich wie alle Säurechloride, in Salzsäure und Benzoësäure.

Benzoylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine feste, krystallinische Substanz, welche man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bariumdioxid erhält; beim Erhitzen verpufft dieselbe heftig wie Acetylperoxid.

Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Benzoylchlorid auf Kaliumbenzoat einwirkt:

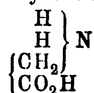


$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\K\end{matrix}\right\}O + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Es ist ein fester Körper, der bei 24° schmilzt und bei 310° siedet. Erhitzt man Acetylchlorid mit Kaliumbenzoat, so erhält man das gemischte Anhydrid $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$.

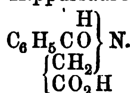
Hippursäure, $C_6H_9NO_9$. Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser. Dieselbe bildet säulenförmige Krystalle, die sich in kochendem Wasser und Weingeist lösen, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind; erhitzt man die Hippursäure mit Säuren oder Alkalien, so zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll. Umgekehrt lässt sich die Hippursäure aus Benzoësäure künstlich darstellen, wenn man Glycocollzink mit Benzoylchlorid erhitzt. Die Hippursäure ist demnach Glycocoll, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Benzoyl, $C_6H_5CO$, ersetzt ist:

Glycocoll



$$\left.\begin{matrix}H\\H\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N$$

Hippursäure



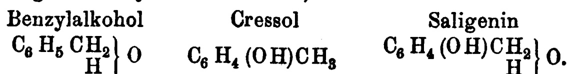
$$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N.$$

Benzoësäure wird beim Durchgang durch den menschlichen und thierischen Körper vollständig in Hippursäure verwandelt und als solche im Urin ausgeschieden.

## Salicylverbindungen.

Die Verbindungen dieser Gruppe schliessen sich enge an die Benzyl- und Benzoylverbindungen an, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle eines Atomes Wasserstoff im Benzolreste die Gruppe OH enthalten; sie leiten sich daher vom Phenol auf dieselbe Weise ab, wie die Benzylverbindungen von Benzol.

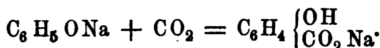
**Salicylaldehyd**, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right.$. Das flüchtige Oel der Blüthen von *Spiraea ulmaria* und anderer Spiraeaarten besteht hauptsächlich aus diesem Aldehyd; derselbe bildet sich bei der Oxidation des Salicins oder vielmehr des daraus durch Einwirkung von Säuren entstehenden Saligenins, $C_7H_8O_4$. Salicylaldehyd verbindet sich direct mit Wasserstoff zu Saligenin, welches demnach der Alkohol der Reihe ist, und in naher Beziehung zu Benzylalkohol sowohl, als zu Cressol steht:



| Benzylalkohol | Cressol | Saligenin |
|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$ | $C_6H_4(OH)CH_3$ | $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)CH_2\\H\end{matrix}\right\}O.$ |

Durch Oxidation geht der Salicylaldehyd in Salicylsäure über.

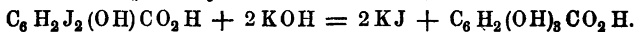
**Salicylsäure**, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Diese Säure findet sich neben ihrem Aldehyd in verschiedenen Spiraeaarten und entsteht durch Oxidation von Salicin u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn man Natrium in Phenol einträgt und Kohlendioxid einleitet:



$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2Na\end{matrix}\right.$$

Die Salicylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen, beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenol. Die Salicylsäure ist einbasisch, da sie die Gruppe Carboxyl nur einmal enthält; auf der anderen Seite aber verhält sich diese Säure als Phenol, ähnlich wie die Milchsäure halb Alkohol und halb Säure ist, und der Wasserstoff des Hydroxyls kann, wie im Phenol selbst, durch Metalle ersetzt werden. Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* besteht aus dem Methyläther dieser Säure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2CH_3\end{matrix}\right.$.

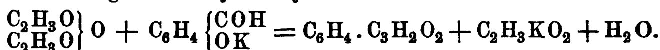
**Gallussäure**, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Die Bildung dieser Säure aus Tannin wurde oben schon erwähnt; dieselbe bildet sich ferner, wenn man Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt:



$$C_6H_2J_2(OH)CO_2H + 2KOH = 2KJ + C_6H_2(OH)_3CO_2H.$$

Dieselbe ist demnach Salicylsäure, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt sind; beim Erhitzen zerfällt dieselbe in Kohlendioxid und **Trihydroxylbenzol** oder **Pyrogallussäure**, $C_6H_3(OH)_3$.

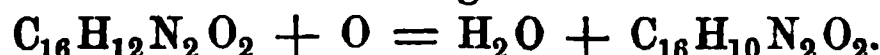
Cumarin, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O - CO \\ CH{=}CH \end{array} \right.$ Diese Verbindung, welche in weissen Krystallen auftritt, findet sich im Waldmeister, den Tonkabohnen, verschiedenen Steinkleearten und anderen Pflanzen und ertheilt denselben ihren angenehmen Geruch. Künstlich erhält man dasselbe, wenn man Essigsäureanhydrid auf die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds einwirken lässt:



$$\left. \begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} \right\} O + C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ OK \end{array} \right. = C_6H_4 . C_3H_2O_2 + C_2H_3KO_2 + H_2O.$$

Die beiden Kohlenwasserstoffe Xylol und Cumol finden sich ebenfalls im Steinkohlentheer; synthetisch erhält man dieselben auf ähnliche Weise wie Toluol. Die Derivate derselben haben die grösste Aehnlichkeit mit denen von Benzol und Toluol; das Römisch-Camillenöl enthält neben Cuminaldehyd den Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10}H_{14}$; durch Oxidation wird derselbe in Terephtalsäure verwandelt; da derselbe von Diäthylbenzol verschieden ist, so muss er Methylpropylbenzol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$, sein.

Indigo. Dieser wichtige Farbstoff wird aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Indigoferaarten, gewonnen; dieselben werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen; es tritt Gährung ein, und man erhält eine gelbe Lösung, aus der sich bei Luftzutritt Indigo niederschlägt. Der färbende Bestandtheil im Indigo ist das Indigotin oder Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, das man durch Sublimation des käuflichen Indigos in kleinen kupferglänzenden Krystallen erhält. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; von rauchender Schwefelsäure wird es zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit gelöst. In Gegenwart reducirender Körper löst sich Indigo in alkalischen Flüssigkeiten auf; diese Lösung ist farblos und enthält Indigoweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Man benutzt diese Eigenschaft des Indigos in der Färberei zur Bereitung der Indigoküpe. In einem verschlossenen Gefässe mischt man 1 Thl. Indigo, 2 Thle. Eisenvitriol, 3 Thle. gelöschten Kalk mit 200 Thln. Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht und dann an die Luft gehängt, wobei es sich echt blau färbt, indem das Indigoweiss durch Oxidation in Indigoblau übergeht, welches sich in den Fasern des Gewebes niederschlägt:



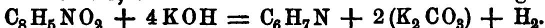
$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Indigo mit Aetzkali geschmolzen geht in Salicylsäure über:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 8H_2O = 2C_7H_6O_3 + 2CO_2 + 4H_2 + 2NH_3.$$

Durch gemässigte Oxidation verwandelt sich das Indigoblau in Isatin, $C_8H_5NO_2$, eine in grossen gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit Aetzkali destillirt Anilin giebt:



$$C_8H_5NO_2 + 4KOH = C_6H_7N + 2(K_2CO_3) + H_2.$$

Wird Indigblau mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird es ebenfalls zu Indigweiss reducirt, welches dann durch weitere Reduction in eine gelbe Verbindung übergeht, welche mit Zinkstaub und Wasser erhitzt, sich in Indol, $C_8H_7N$, verwandelt. Das Indol ist ein krystallinischer Körper, der bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und einen unangenehmen Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet die Muttersubstanz des Indigoblaus und seiner Abkömmlinge; wie die Bildung von Anilin und Salicylsäure zeigt, enthalten dieselben die Kohlenstoffgruppe des Benzols und die folgenden Formeln geben die Constitution derselben:



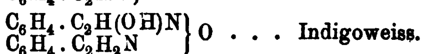
$C_6H_4 . C_2H_3N$ . . . . . . . Indol



$C_6H_3(OH) . C_2OHN$ . . . . Isatin



$\left.\begin{matrix} C_6H_4 . C_2HN \\ C_6H_4 . C_2HN \end{matrix}\right\} O_2$ . . . . . Indigoblau

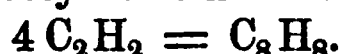


$\left.\begin{matrix} C_6H_4 . C_2H(OH)N \\ C_6H_4 . C_2H_2N \end{matrix}\right\} O$ . . . Indigoweiss.

---

## Zimmtgruppe.

**Styrol oder Cinnamol**, $C_8H_8$. Dieser Kohlenwasserstoff ist im flüssigen Storax enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser erhalten. Styrol entsteht ferner neben Benzol, wenn man Acetylen einer hohen Temperatur aussetzt:



$$4C_2H_2 = C_8H_8.$$

Das Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche ähnlich wie Benzol riecht und bei 146° siedet. Durch wässerige Chromsäure wird dasselbe zu Benzoësäure oxidirt; man kann dasselbe daher als Benzol betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe $C_2H_3$ ersetzt ist. Wie das Benzol entstehen aus demselben leicht Chlor- und Bromsubstitutionsproducte und Nitroderivate

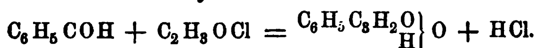


**Zimmtalkohol**, $\left.\begin{matrix} C_9H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O$. Der flüssige Storax und der

Perubalsam enthalten eine krystallinische Substanz, das Styracin, welches der Zimmtsäureäther dieses Alkohols ist und die Formel $\left.\begin{matrix} C_9H_9 \\ C_9H_7O \end{matrix}\right\} O$ hat. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird dieser Aether zerlegt, und man erhält den Alkohol. Derselbe besteht aus weissen seideglänzenden Nadeln, welche bei 33⁰ schmelzen; es siedet bei 250⁰ und besitzt einen angenehmen Geruch nach Hyacinthen. Durch oxidirende Körper wird er in Zimmtaldehyd und Zimmtsäure verwandelt.

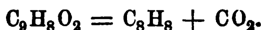
Zimmtaldehyd, $C_9H_8O$. Diese Verbindung bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls; im reinen Zustande ist derselbe ein farbloses Oel, welches stark nach Zimmt riecht. An der Luft nimmt er Sauerstoff auf und wird zu Zimmtsäure oxidirt.

Zimmtsäure, $\left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \, . \, C_3H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O$. Diese der Benzoësäure sehr ähnliche Säure kommt im flüssigen Storax, im Perubalsam und einigen Sorten Benzoëharz vor. Ausser den oben erwähnten Bildungsweisen entsteht dieselbe, wenn man Bittermandelöl mit Acetylchlorid erhitzt:



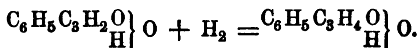
$$C_6H_5COH + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix} C_6H_5C_3H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O + HCl.$$

Die Zimmtsäure krystallisirt in farblosen Säulen und sublimirt beim gelinden Erhitzen. Mit Aetzbaryt destillirt giebt dieselbe Styrol:



$$C_9H_8O_2 = C_8H_8 + CO_2.$$

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden sie sich zu Hydrozimmtsäure:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5C_3H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O + H_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5C_3H_4O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

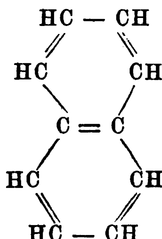
---

## Naphtalingruppe.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Hauptbestandtheil des schweren Steinkohlentheeröls und bildet sich in reichlicher Menge, wenn man die Dämpfe von Benzol und ähnlichen Substanzen durch rothglühende Röhren leitet; aber

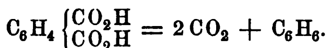
auch Substanzen, welche verhältnissmässig arm an Kohlenstoff sind, wie Alkohol und Essigsäure, geben unter diesen Umständen etwas Naphtalin. Das Naphtalin bildet grosse, weisse Krystalle; es schmilzt bei 79,2° und siedet bei 218°; sublimirt aber schon bei niederer Temperatur.

Die Kohlenstoffatome sind im Naphtalin auf ähnliche Weise verbunden wie im Benzol, wie folgende graphische Darstellung zeigt:



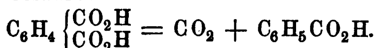

Die acht Wasserstoffe des Naphtalins können eines nach dem andern durch Chlor ersetzt werden. Das Naphtalin kann sich aber auch direct mit Chlor verbinden und vom Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, sowohl als vom Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, leiten sich ebenfalls eine Reihe weiterer Substitutionsproducte ab, so dass die Anzahl der Chlorderivate des Naphtalins eine sehr bedeutende ist.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen auf Naphtalin Nitrosubstitutionsproducte und die zweibasische Phtalsäure, welche wie die isomere Terephtalsäure mit Kalk destillirt in Benzol und Kohlendioxid zerfällt:



$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = 2\,CO_2 + C_6H_6.$$

Erhitzt man Phtalsäure mit Kalk längere Zeit auf 350°, so entsteht Benzoësäure:



$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = CO_2 + C_6H_5CO_2H.$$

Naphtalin giebt vier Nitroderivate. Das Mononitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, geht mit reducirenden Körpern behandelt in Amidonaphtalin oder Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$, über. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln und riecht eigenthümlich unangenehm. Durch salpetrige Säure geht es in Amidoazonaphtalin, $N_2\begin{cases}C_{10}H_7\\C_{10}H_6NH_2\end{cases}$, über; erhitzt man dasselbe mit Amidonaphtalin,

so entweicht Ammoniak und es entsteht die Verbindung $C_{30}H_{21}N_3$, deren Salze als rother Farbstoff (Naphtalinroth) gebraucht werden.

Wird eine Lösung von Chlorwasserstoffnaphtylamin mit Kaliumnitritlösung versetzt, so bildet sich Chlorwasserstoffdiazonaphtol, $C_{10}H_6N_2HCl$, analog der Bildung von Diazobenzol aus Anilin. Erhitzt man eine wässerige Lösung dieser Verbindung, so zersetzt sie sich unter Entweichung von Stickstoff und Bildung von Naphtol, $C_{10}H_8O$, eine dem Phenol ähnliche Verbindung. Ist bei dieser Zersetzung freie Salpetersäure vorhanden, so entsteht Dinitronaphtol, $C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\NO_2\\OH\end{cases}$, ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher stark saure Eigenschaften besitzt und eine Reihe von orangefarbenen oder rothen Salzen bildet. Das Dinitronaphtol wird im Grossen dargestellt und findet unter dem Namen Naphtalingelb als sehr schön gelber Farbstoff Verwendung.

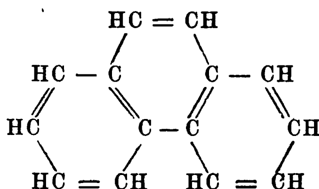
Bei Destillation von Naphtylamin mit Oxalsäure bildet sich Formnaphtalid, $C_{10}H_7N\begin{cases}COH\\H\end{cases}$, welches mit Salzsäure erhitzt Wasser abgiebt und sich in das Nitril der Naphtalincarboxylsäure, $C_{10}H_7CN$, verwandelt. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung erhält man das Kaliumsalz, aus dem sich durch Zusatz von Salzsäure die Naphtalincarboxylsäure, $C_{10}H_7CO_2H$, in weissen Krystallnadeln abscheidet. Diese Säure bildet sich auch, wenn das Kaliumsalz der Naphtalinsulfosäure mit Kaliumcyanid erhitzt, und das so gebildete Nitril, $C_{10}H_7CN$, mit weingeistigem Aetzkali erhitzt wird. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit Benzoësäure, analog derselben zerfällt sie mit Aetzbaryt erhitzt in Naphtalin und Kohlensäure:

$$C_{10}H_7CO_2H = C_{10}H_8 + CO_2.$$

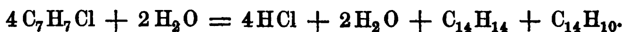


## Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs wird durch nachstehende Formel ausgedrückt:

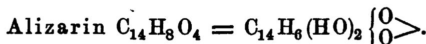



Das Anthracen ist in dem am höchsten siedenden Theile des Steinkohlentheers enthalten. Künstlich erhält man es, neben dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, wenn man Benzylchlorid mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 190° erhitzt:



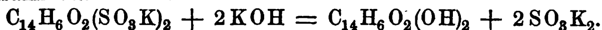
$$4\,C_7H_7Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}.$$

Das Anthracen krystallisirt in kleinen weissen seideglänzenden Schuppen; es schmilzt bei 213° und siedet über 300°. Von Chlor und Brom wird es unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen; durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen daraus Nitroproducte und Oxyanthracen oder Anthrachinon, $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$. Gleich vielen anderen Kohlenwasserstoffen verbindet es sich mit Pikrinsäure; diese Verbindung, $C_6H_3(NO_2)_3O + C_{14}H_{10}$, welche in schönen scharlachrothen Krystallen auftritt, bildet sich, wenn man Anthracen und Pikrinsäure in heissem Benzol auflöst und erkalten lässt.



Alizarin $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(HO)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$.

Das Alizarin findet sich in der Krappwurzel als Glucosid, welches Ruberythrinsäure genannt wird; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien oder durch Gährung wird dasselbe zersetzt und das Alizarin frei. Künstlich erhält man es, indem man Anthrachinon durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Anthrachinondisulfosäure überführt und dieselbe mit Aetzkali zusammenschmilzt:



$$C_{14}H_6O_2(SO_3K)_2 + 2\,KOH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2\,SO_3K_2.$$

Alizarin krystallisirt in langen, rothgelben Nadeln; es ist schwer in Wasser löslich; in Alkohol und Aether löst es sich mit gelber Farbe. Das Alizarin geht mit Metalloxiden Verbindungen ein; die der Alkalien sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Mit Alaunerde und Zinnoxid bildet es unlösliche schön rothgefärbte Verbindungen (Krapplacke); die Verbindung mit Eisenoxid ist violett oder schwarz. In der Kattundruckerei werden Lösungen dieser Oxide als Beizmittel gebraucht; man druckt dieselben in Form des verlangten Musters auf das Zeug auf und bringt das-

selbe, nachdem es durch einige vorbereitende Processe gegangen ist, in das Farbebad, welches die gemahlenen Krappwurzeln mit Wasser gemischt enthält, und kocht. Das Alizarin geht nach und nach in Lösung nieder und schlägt sich auf den gebeizten Stellen in Verbindung mit dem Oxide nieder. Auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt Alizarin das Türkisch-Roth. Heisse verdünnte Salpetersäure oxidirt das Alizarin zu Oxalsäure und Phtalsäure.

Neben Alizarin enthält die Krappwurzel noch Purpurin, $C_{14}H_5(HO)_3\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.>$, welches ebenfalls ein rother Farbstoff und ein Hydroxidderivat des Anthracens ist, da es, wie das Alizarin, wenn man es mit Zinkstaub erhitzt, zu Anthracen reducirt wird. Isomer mit Alizarin ist die Chrysophansäure, welche in der Rhabarber enthalten ist; auch diese Verbindung ist ein Derivat des Anthracens, indem man ebenfalls durch Einwirkung von Zinkstaub Anthracen daraus erhält.

## Terpene und Campherarten.

Zu dieser Gruppe gehören eine grosse Anzahl verwandter Substanzen, welche alle im Molecül 10 Atome Kohlenstoff enthalten. Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe; die Campherarten enthalten Sauerstoff und verhalten sich in gewissen Reactionen wie einatomige Alkohole. Durch Oxidation werden diese Körper in Säuren verwandelt. Die Terpene und Campherarten stehen in der Mitte zwischen den Fettkörpern und aromatischen Verbindungen; ein Theil des Kohlenstoffs muss in denselben auf ähnliche Weise an einander gelagert sein, wie in den Substanzen der aromatischen Reihe, da bei gewissen Reactionen Verbindungen dieser Gruppe entstehen. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Zusammenhang der hierher gehörigen Verbindungen und ihre Beziehungen zu verwandten Substanzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{20}$ Diamylen | $C_{10}H_{18}$ Camphin | $C_{10}H_{16}$ Terpen | $C_{10}H_{14}$ Cymol |
| $C_{10}H_{20}O$ Menthencampher | $C_{10}H_{18}O$ Borneocampher | $C_{10}H_{16}O$ Campher | $C_{10}H_{14}O$ Thymol |
| | $C_{10}H_{18}O_2$ Campholsäure | $C_{10}H_{16}O_2$ Camphinsäure | |
| | | $C_{10}H_{16}O_4$ Camphersäure | |

## Terpene.

Unter diesem Namen fasst man eine sehr grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen zusammen, welche alle die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16}$ haben. Dieselben zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, unterscheiden sich aber von einander in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkt und im specifischen Gewichte, namentlich aber in ihrem optischen Verhalten zeigen sie bemerkenswerthe Unterschiede; fast alle sind optisch wirksam und drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles bald rechts, bald links und zwar ist das Drehungsvermögen der verschiedenen Körper sehr verschieden. Auch im Geruch zeigen diese Kohlenwasserstoffe grosse Unterschiede. Es ist häufig schwierig, verschiedene dieser Körper zu unterscheiden, welche in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung zeigen und nur in ihren physikalischen Eigenschaften von einander abweichen; man bezeichnet solche Isomerien mit dem Namen physikalische Isomerie. Viele Terpene finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in den sogenannten ätherischen Oelen.

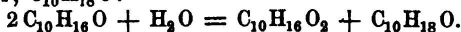
Terpentinöl. Alle Pflanzen, welche zur Familie der Nadelhölzer gehören, sind reich an Harzen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Ein Gemisch derselben ist der aus diesen Bäumen ausfliessende Harzsaft, welcher Terpentin genannt wird; durch Destillation kann das Harz von dem Kohlenwasserstoff oder dem Terpentinöl getrennt werden. Das Terpentinöl des Handels ist ein Gemisch verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe; das gewöhnliche Terpentinöl stammt hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, *P. nigra* und *P. Abies* und das venetianische von *Pinus Larix* ab. Genauer untersucht sind das englische Terpentinöl, welches aus amerikanischem Terpentin (von *Pinus australis*) erhalten wird und das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*). Das letztere enthält Terebenten, welches bei 161° siedet und linksdrehend ist. Der Kohlenwasserstoff des amerikanischen Terpentinöls wird Austraterebenten genannt; derselbe kocht ebenfalls bei 161°, lenkt aber den Lichtstrahl rechts ab. Erhitzt man dieselben mit Schwefelsäure oder anderen Säuren, so verwandeln sie sich in isomere Modificationen, welche theils optisch wirksam, theils optisch unwirksam sind; nebenbei entstehen durch Zusammenlagerung mehrerer Molecüle polymere Kohlenwasserstoffe. Die verschiedenen Terpene vereinigen sich mit 1 oder 2 Molecülen Chlorwasserstoff zu sogenann-

ten Chlorhydraten, welche feste oder flüssige Körper sind und sich in ihrem optischen Verhalten gerade so verschieden zeigen, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Auch mit Wasser gehen sie Verbindungen ein, namentlich in Gegenwart von Säuren; bringt man z. B. Terpentinöl mit Weingeist und Salpetersäure zusammen, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von Terpentinölhydrat oder Terpentincampher, $C_{10}H_{20}O + H_2O$, aus, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren und sich in eine weisse, krystallinische Masse verwandeln. Der Luft ausgesetzt nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf und verharzt sich; nebenbei entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxid. Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen, und wenn die Säure concentrirt ist, tritt Entzündung ein. Kocht man es längere Zeit mit einer mässig concentrirten Säure, so bilden sich zahlreiche Oxidationsproducte, worunter fette Säuren, Camphresinsäure, $C_{10}H_{14}O_7$, und die in die Reihe der aromatischen Verbindungen gehörige Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$.

Fast alle ätherischen Oele enthalten mit Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe, wie Citronenöl, Bergamottöl, Neroliöl, Lavendelöl, Kümmelöl u. s. w. Dieselben sind meistens Gemische und enthalten neben dem Kohlenwasserstoffe noch sauerstoffhaltige Verbindungen, Säuren, Alkohole, Aldehyde oder Campherarten.

Campher: $C_{10}H_{16}O$.

Der gewöhnliche Campher stammt von dem in China und Japan einheimischen Campherlorbeer (*Laurus Camphora*); er bildet eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. In Alkohol ist er leicht löslich, und diese Lösung dreht das polarisirte Licht rechts. Wird Campher mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali auf 200° erhitzt, so zerfällt er in Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, und Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$:



$$2\,C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + C_{10}H_{18}O.$$

Der Borneocampher findet sich auch im Pflanzenreiche, namentlich in einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume (*Dryobalanops Camphora*). Der Borneocampher riecht pfefferähnlich, er bildet kleine Krystalle und verhält sich in vielen Reactionen wie ein einwerthiger Alkohol; er geht mit Säuren z. B. ätherartige Verbindungen ein.

Erhitzt man gewöhnlichen Campher mit Natronkalk, so entsteht Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$; durch Salpetersäure wird

er in Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, verwandelt. Wie Terpentinöl, so existirt auch Campher in mehreren isomeren Modificationen, welche sich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden, und dieselben geben bei der Oxidation Camphersäuren, welche dieselben Unterschiede zeigen.

## Harze und Balsame.

Die meisten flüchtigen Oele verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff in mehr oder weniger feste Verbindungen; man nennt dieselben Harze oder, wenn sie noch mit flüchtigem Oele gemischt sind, Balsame. Dieselben stehen in keiner einfachen Beziehung zu den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden sind, da bei der Oxidation ein Theil des Kohlenstoffs in Form von Kohlendioxid oder flüchtigen Säuren austritt. Dieselben sind noch wenig untersucht; am besten bekannt ist das Colophonium, welches den festen Theil der verschiedenen Terpentine bildet. Dasselbe enthält hauptsächlich Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, welche aus Weingeist in farblosen Blättchen krystallisirt und mit den Alkalimetallen lösliche Salze bildet; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich.

## Kautschuk und Guttapercha.

Diese zwei Substanzen sind Kohlenwasserstoffe, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl haben; dieselben sind in chemischer Beziehung noch sehr wenig erforscht. Das Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer tropischer Bäume (*Ficus elastica, Jatropha elastica, Siphonia cahuca* u. s. w.); im reinen Zustande ist es weiss und durchscheinend. Es ist unlöslich in Wasser; in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff quillt es erst auf und geht dann in Lösung über. Das Kautschuk findet vielfache Verwendung zur Darstellung wasserdichter Zeuge und elastischer Röhren, Gewebe u. s. w. und ist eine für den Chemiker höchst werthvolle Substanz. Diese werthvollen Eigenschaften werden noch durch das sogenannte Vulcanisiren erhöht; dasselbe besteht darin, dass man es innig mit Schwefel mengt und erhitzt. Das vulcanisirte Kautschuk enthält 2 bis 3 Proc. Schwefel; es ist viel elastischer als das gewöhnliche. Verbindet man es mit mehr Schwefel, so entsteht eine harte hornartige Masse, welche Ebonit oder Vulcanit genannt wird; dieselbe wird statt Horn zu Kämmen und ähnlichen Gegenständen verarbeitet.

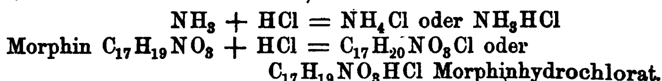
Guttapercha ist ebenfalls der eingetrocknete Milchsaft

eines in Ostindien häufigen Baumes (*Isonandra Gutta*). Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieselbe hart und hornartig, wird aber beim Erwärmen weich und knetbar und lässt sich in jede beliebige Form pressen. Die reine Substanz ist weiss; sie löst sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

---

## Alkaloïde.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl basischer, stickstoffhaltiger Verbindungen, welche in vielen Pflanzen vorkommen. Einige derselben enthalten neben Stickstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff; dieselben sind flüchtig und gehören zu den Aminbasen. Die sauerstoffhaltigen haben gewöhnlich ein hohes Moleculargewicht, und verbinden sich ebenfalls wie Ammoniak direct mit Säuren, z. B.:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ oder } NH_3HCl$$

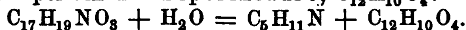
Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + HCl = C_{17}H_{20}NO_3Cl$ oder

$C_{17}H_{19}NO_3HCl$ Morphinhydrochlorat.

Die Chlorwasserstoffverbindungen derselben bilden krystallisirte Doppelsalze mit Platinchlorid; gerade wie Ammoniak und Aminbasen. Keines dieser Alkaloïde ist bis jetzt künstlich dargestellt worden, und ihre Beziehungen zu anderen Körpergruppen sind noch wenig erforscht. Viele derselben, wie Strychnin und Nicotin, gehören zu den heftigsten Giften, andere, wie Morphin und Chinin, sind werthvolle Arzneimittel.

### 1. Sauerstofffreie Alkaloïde.

Piperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N$. Der schwarze Pfeffer enthält ein festes, sauerstoffhaltiges Alkaloïd, das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$; dasselbe zerfällt mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali gekocht in Piperidin und Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$:



$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

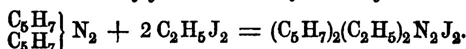
Das Piperidin ist eine farblose, bei 106° siedende Flüssigkeit, welche nach Pfeffer und Ammoniak riecht; es enthält 1 Atom

Wasserstoff, welches durch Alkoholradicale ersetzt werden kann, und das so erhaltene Amin verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu einer Ammoniumverbindung.

Coniin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$, findet sich im Schierling (*Conium maculatum*), namentlich im Samen. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 212⁰ siedet und durchdringend widerlich riecht. Durch oxidirende Körper wird es in Buttersäure verwandelt. Das Coniin ist ein Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical, $C_8H_{14}$, ersetzt sind. Dieser Kohlenwasserstoff, das Conylen, ist für sich dargestellt worden; es hat grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe und verbindet sich wie dieselben direct mit Brom. Der Wasserstoff im Coniin kann leicht im Alkoholradical ersetzt werden; der Schierlingssamen enthält gewöhnlich neben Coniin auch Methylconiin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$. Ausser Coniin kommt im Schierling noch ein anderes Alkaloïd, das Conydrin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{16}O\\H\end{matrix}\right\}N$, vor, welches mit Phosphorpentoxid erhitzt in Coniin und Wasser zerfällt. Das Coniin ist ein sehr heftiges Gift.

Nicotin, $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_5H_7}\\\overset{III}{C_5H_7}\end{matrix}\right\}N_2$. Das Nicotin kommt in allen Tabacksorten vor, welche verschiedene Mengen (zwischen 2 bis 8 Proc.) enthalten. Havannataback enthält gewöhnlich weniger als 2 Proc. Es ist ein farbloses Oel, welches durchdringend nach Taback riecht und bei 240⁰ unter theilweiser Zersetzung kocht; in einem Wasserstoffatome lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. Nicotin löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; es ist eines der stärksten Gifte; schon in geringer Menge wirkt es heftig auf die Bewegungsnerven und erzeugt Convulsionen und später Lähmung.

Das Nicotin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit Aethyljodid zu Aethylnicotinjodid:



$$\left.\begin{matrix}C_5H_7\\C_5H_7\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,C_2H_5J_2 = (C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2J_2.$$

Durch feuchtes Silberoxid wird dieses Jodid zersetzt, und man erhält Aethylnicotinhydroxid, dessen Lösung stark ätzend und alkalisch ist.

## 2. Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

### Alkaloïde des Opiums.

Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*). Dasselbe wird in grosser Menge in Kleinasien, der Türkei, Aegypten und Indien bereitet. Das beste ist das Opium von Smyrna, welches 10 bis 15 Proc. Morphin enthält. Opium enthält wenigstens sechs verschiedene Alkaloïde, von welchen Morphin und Narcotin in der grössten Menge vorkommen; dieselben sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Morphin | $C_{17}H_{19}NO_3$ | Papaverin | $C_{20}H_{21}NO_4$ |
| Codeïn | $C_{18}H_{21}NO_3$ | Narcotin | $C_{22}H_{23}NO_7$ |
| Thebaïn | $C_{19}H_{21}NO_3$ | Narceïn | $C_{23}H_{29}NO_9$. |

Ausserdem enthält das Opium eine neutrale Verbindung, das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, Meconsäure, $C_7H_4O_7$, mit welcher die Alkaloïde verbunden sind, und verschiedene andere Substanzen. Die Zusammensetzung dieser Alkaloïde zeigt, dass sie nahe mit einander verwandt sind; es ist aber bis jetzt nicht gelungen, dieselben in einander überzuführen. Das Opium ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, in kleinen Gaben wirkt es beruhigend und krampfstillend, obgleich es den Puls- und Herzschlag beschleunigt. In grösserer Menge wirkt es als narcotisches Gift und erzeugt Betäubung und vollständige Erschlaffung aller willkürlichen Bewegung, auf welche Bewusstlosigkeit und endlich der Tod erfolgt. Am stärksten unter den Alkaloïden scheint das Thebaïn zu wirken, nach demselben Papaverin, Narcotin, Codeïn und Morphin.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Um Morphin darzustellen, wird das fein zerschnittene Opium wiederholt mit Wasser ausgezogen und die Meconsäure mit Calciumchlorid gefällt; beim Eindampfen scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von Morphin-Hydrochlorat aus, die man mit Ammoniak zersetzt. Das Morphin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen und schmeckt stark bitter; in Alkohol ist es leicht löslich, nicht in Aether; es löst sich in 1000 Theilen kalten und 400 Theilen kochenden Wassers. Es enthält keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoff. Die Morphinsalze sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Kleine Mengen von Morphin lassen

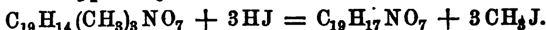
sich leicht nachweisen, wenn man zu der Lösung etwas Eisenchlorid bringt, welches eine tiefblaue Färbung erzeugt.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Mutterlaugen des Morphins; es ist löslicher in Wasser als das letztere, die Lösung reagirt stark alkalisch; das Codeïn bildet grosse wasserhaltige Krystalle.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, findet sich im Opium nur in sehr kleiner Menge; es ist ein heftiges Gift, das schon in kleiner Gabe Starrkrampf erzeugt.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, reagirt nur schwach alkalisch; dasselbe unterscheidet sich von den übrigen Opiumbasen dadurch, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Färbung erzeugt.

Narcotin, $C_{20}H_{23}NO_7$. Das Narcotin bleibt beim Behandeln des Opiums mit Wasser in den Rückständen zurück, man erhält es daraus durch Ausziehen mit Salzsäure. Es ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Aether. Mit Aetzkali erhitzt giebt es Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin. Kocht man es mit Jodwasserstoffsäure, so bilden sich 3 Molecüle Methyljodid und eine neue Base, das Nornarcotin, $C_{19}H_{17}NO_7$. Das Narcotin enthält demnach dreimal die Gruppe $CH_3$:



$$C_{19}H_{14}(CH_3)_3NO_7 + 3HJ = C_{19}H_{17}NO_7 + 3CH_3J.$$

## Alkaloïde der Strychnosarten.

Die Krähenaugen oder Samen von *Strychnos Nux vomica* und die Ignatiusbohnen, die Samen von *Strychnos Ignatius*, enthalten zwei äusserst giftige Alkaloïde, Strychnin und Brucin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Dasselbe bildet kleine rhombische Krystalle, schmeckt ausserordentlich bitter und ist wenig in Wasser löslich. Es ist ein furchtbares Gift, welches hauptsächlich auf das Rückenmark wirkt und heftige Zuckungen und Starrkrampf erzeugt; in sehr geringer Menge wird es als Arzneimittel innerlich gegeben. Die Salze sind krystallinisch und in Wasser löslich; sie schmecken ebenfalls ekelhaft bitter.

Das Strychnin findet sich hauptsächlich in den Ignatiusbohnen, welche gegen 1½ Proc. enthalten. Die kleinste Spur

Strychnin kann sehr leicht entdeckt werden; es giebt nämlich mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat zusammengebracht eine intensiv purpurfarbene Lösung, welche nach einiger Zeit roth und dann gelb wird. Mit den Jodiden der Alkoholradicale verbindet sich das Strychnin zu einem Ammoniumjodid.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Dieses Alkaloïd kommt neben Strychnin in den Krähenaugen vor und ist in der falschen Angusturarinde (der Rinde des Krähenaugenbaumes) allein enthalten. Das Brucin löst sich leichter in Alkohol und Wasser als Strychnin und ist weniger giftig als dasselbe. Mit Salpetersäure zusammengebracht färbt es sich intensiv roth; diese Reaction ist so empfindlich, dass man die geringsten Mengen von Salpetersäure mittelst Brucins leicht auffinden kann.

Im Curare oder indianischen Pfeilgift, welches aus dem Milchsäfte von Strychnosarten bereitet wird, ist ein eigenthümliches Alkaloïd, das Curarin, $C_{10}H_{15}N$, enthalten; dasselbe bildet weisse Krystalle und schmeckt sehr bitter; 1 Milligramm in wässeriger Lösung unter die Haut eines Kaninchens gebracht bewirkte sehr rasch den Tod.

### Alkaloïde der Cinchonaarten.

Die Rinde der Chinabäume (*Cinchona*), welche in Südamerika am Abhange der Anden einheimisch sind, aber jetzt auch in Ostindien und Java cultivirt werden, enthalten zwei Alkaloïde, das Chinin und das Cinchonin; jedes derselben giebt zwei isomere Modificationen; diese Umsetzungen scheinen schon in der Rinde beim Trocknen vor sich zu gehen. Die Alkaloïde sind in der Rinde mit einer eigenthümlichen Säure verbunden, welche Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, genannt wird.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das schwefelsaure Salz des Chinins wird im Grossen dargestellt und findet als höchst werthvolles Arzneimittel, besonders beim Wechselfieber, Verwendung. Aus der Lösung desselben fällen Alkalien das reine Chinin als weissen krystallinischen Niederschlag; dasselbe löst sich in 350 Theilen kalten Wassers und zwei Theilen Alkohols. Die Lösung schmeckt stark bitter und lenkt die Polarisationsebene links ab; setzt man zu derselben Chlorwasser und dann einen Ueberschuss von Ammoniak, so nimmt sie eine grüne Farbe an; fügt man statt des Ammoniaks gepulvertes Blutlaugensalz hinzu, so entsteht eine

tiefrothe Färbung. Das Chinin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu Ammoniumverbindungen. Das Chininsulfat ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber leicht auf Zusatz einiger Tropfen von verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in hohem Grade.

Chinidin und Chinicin. Die erstere dieser zwei mit Chinin isomeren Modificationen bleibt in der Mutterlauge bei der Darstellung von Chininsulfat zurück; es hat grosse Aehnlichkeit mit Chinin und wirkt, wie dieses, fiebervertreibend, lenkt aber die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Chinicin bildet sich aus dem Chinin durch Erhitzen; es ist eine halbflüssige, harzartige Substanz, welche schwach rechtsdrehend ist.

Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Dieses mit Chinin immer zusammen vorkommende Alkaloïd kann leicht vom letzteren getrennt werden, da es sich nur wenig in Weingeist löst (1 Theil erfordert 30 Theile heissen Alkohols) und in Aether fast unlöslich ist. Es krystallisirt in farblosen Nadeln; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Cinchonin wirkt nur schwach fieberwidrig und wird deshalb wenig als Arzneimittel angewendet. Mit Brom in der Kälte zusammengebracht bildet sich Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches sich mit Aetzkali behandelt in Oxycinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ verwandelt; diese Verbindung ist isomer mit Chinin, weicht aber in ihren Eigenschaften bedeutend davon ab. Das Cinchonin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Färbung, wie das Chinin. Die Cinchoninsalze gleichen denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich, als die des letzteren.

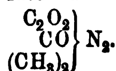
Cinchonidin und Cinchonicin sind zwei dem Cinchonin isomere Basen. Die erstere ist in dem bei der Darstellung von Chinin und Cinchonin zurückbleibenden harzigen Rückstande (Chinoïdin) zusammen mit Chinidin enthalten; es bewirkt eine Linksdrehung des polarisirten Lichtstrahls, während das Cinchonicin, welches man durch Erhitzen von Cinchoninsulfat auf 120 bis 130° erhält, schwach rechtsdrehend ist.

## Theobromin und Caffeïn.

**Theobromin**, $C_7H_8N_4O_2$, ist in den Kakaobohnen (den Samen von *Theobroma Cacao*) enthalten; es ist ein weisses krystallinisches Pulver. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. In Ammoniak ist es löslich; setzt man zu dieser Flüssigkeit Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, welcher mit Jodmethyl erhitzt Silberjodid und Methyltheobromin oder Caffeïn giebt.

**Caffeïn oder Methyltheobromin**, $C_7H_7(CH_3)N_4O_2+H_2O$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Blättern und Samen des Caffeestrauches (1 Proc.), im Thee (2 Proc.), im Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayenis*, 1 bis 2 Proc.) und in der Guarana (5 Proc.), einer Cacao ähnlichen Masse, welche in Südamerika aus den Früchten von *Paulinia sorbilis* bereitet wird. Das Caffeïn bildet lange farblose Nadeln und bildet gut krystallisirte Salze, welche aber von Wasser theilweise unter Abgabe von Säure zersetzt werden.

Caffeïn und Theobromin stehen in einer nahen Beziehung zu Harnsäure und Kreatinin. Die Harnsäure giebt bei der Oxidation Parabansäure (s. Seite 330), das Kreatinin Methylparabansäure und das Caffeïn Dimethylparabansäure oder Cholestrophan,



$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\CO\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

---

## Eiweisskörper.

Eiweisskörper oder Proteïnsubstanzen nennt man eine Anzahl eigenthümlicher Verbindungen, welche einen wichtigen und wesentlichen Bestandtheil des Thierkörpers bilden und auch im Pflanzenreiche sehr verbreitet und namentlich in den Samen enthalten sind. Die Constitution dieser Verbindungen, welche ein sehr hohes Moleculargewicht besitzen, liegt noch ganz im Dunkeln, da sie der Untersuchung grosse Schwierig-

keiten in den Weg stellen; sie sind nicht krystallisirbar, nicht flüchtig und gehen nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein; sie zersetzen sich der Luft ausgesetzt sehr leicht und gehen in Fäulniss über. Sie enthalten alle Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, einige auch Phosphor. Sie besitzen grosse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften sowie in ihrer Zusammensetzung; fast alle treten in zwei Zuständen auf, einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen.

Albumin findet sich am reinsten im Eiweiss und ist in den meisten Flüssigkeiten des Thierkörpers enthalten, namentlich im Blutserum. Man erhält es rein, wenn man zu Eiweiss Essigsäure fügt und mit Wasser verdünnt, wodurch das Albumin flockig gefällt wird. Getrocknet bildet es eine gelbe, durchscheinende, gummiähnliche Masse, welche mit Wasser übergossen sich nicht löst, sondern zu einem weissen Pulver zerfällt; setzt man zu dem Wasser eine Spur eines Alkalis, so tritt Lösung ein. Erhitzt man Eiweiss auf 65°, so gerinnt es und verwandelt sich in eine feste, weisse, undurchsichtige Masse, welche unlöslich in Wasser ist, aber von verdünnten Alkalien gelöst wird.

Fibrin ist im Blute in Auflösung enthalten, gerinnt aber, sobald das Blut den Organismus verlässt; man erhält es rein, wenn man geronnenes Blut so lange wäscht, bis die rothe Farbe verschwunden ist, oder wenn man frisches Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt und die fadenartige Masse, welche sich an den Quirl anhängt, mit Wasser wäscht; es ist farblos, geschmacklos und unlöslich in Wasser; nach dem Trocknen bildet es eine dem Albumin ähnliche, hornartige Masse.

Die Fleischfaser besteht aus einem dem Fibrin ähnlichen Stoffe, welcher in seinen Eigenschaften einige Abweichungen vom Blutfibrin zeigt. Auch das Fibrin des arteriellen Blutes scheint von dem des venösen verschieden zu sein.

Caseïn ist in der Milch enthalten und wird durch Säuren daraus als Coagulum niedergeschlagen. In reinem Wasser ist es unlöslich, in schwach alkalischem löst es sich leicht auf. Vom Eiweiss unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Erhitzen nicht gerinnt. Fügt man zu Milch einige Tropfen Salz-

säure oder setzt etwas Lab (Schleimhaut des Kälbermagens) hinzu, so scheidet sich das Caseïn als flockige Masse aus, welche die Butter mit niederreisst, und man erhält eine klare Lösung, die sogenannten Molken, welche Milchzucker und die Salze der Milch enthält.

Die Eiweisskörper des Pflanzenreiches sind denen des Thierreiches sehr ähnlich. Kleber erhält man am besten aus Weizenmehl, welches man in einem Tuche unter Wasser so lange ausknetet, als noch Stärkemehl durchgeht. Der Kleber bildet eine graue, zähe Masse; er besteht aus zwei verschiedenen Stoffen, welche Pflanzenleim und Pflanzenfibrin genannt werden. Das Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften in Lösung enthalten, aus denen es sich beim Kochen ausscheidet. Pflanzencaseïn oder Legumin kommt hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte vor. Es ist in Wasser löslich; die Lösung gerinnt nicht beim Kochen, wird aber durch Säuren zum Coaguliren gebracht.

Eine Formel für die Eiweisskörper aufzustellen war bis jetzt nicht möglich; ihre Zusammensetzung wird aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

| | Albumin | Fibrin | Caseïn |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 53,5 | 52,7 | 53,8 |
| Wasserstoff | 7,0 | 6,9 | 7,2 |
| Stickstoff | 15,5 | 15,4 | 15,6 |
| Sauerstoff | 22,0 | 23,5 | 22,5 |
| Schwefel | 1,6 | 1,2 | 0,9 |
| Phosphor | 0,4 | 0,3 | 0,0 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Leim und Chondrin. Diese zwei Substanzen sind im Thierkörper nicht fertig gebildet enthalten; man erhält sie durch Kochen verschiedener Gewebe, den Leim hauptsächlich aus Knochen, Sehnen, Hausenblase u. s. w., und das Chondrin, einen dem Leim sehr ähnlichen Körper, aus den Knorpeln. Beide sind in kochendem Wasser löslich; beim Erkalten gesteht diese Lösung zu einer Gallerte. Ihre Zusammensetzung, welche der der Eiweisskörper sehr nahe kommt, ist dieselbe, wie die der Gewebe, aus welchen sie entstanden sind.

Einer der wichtigsten Zweige der Chemie ist die physiologische Chemie, deren Gebiet die Erforschung der im lebenden Organismus vor sich gehenden chemischen Veränderungen ist. Leider sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr beschränkt; von vielen im Thierkörper vorkommenden Substanzen kennen wir kaum die Zusammensetzung, und die chemische Constitution derselben liegt noch ganz im Dunkeln, und in vielen Fällen wissen wir so gut wie nichts über die chemischen Vorgänge, welche in den verschiedenen Organen des thierischen Körpers vor sich gehen.

Die Knochen der Thiere bestehen hauptsächlich aus Calciumtriphosphat und leimgebendem Gewebe. Behandelt man Knochen mit Salzsäure, so wird das Phosphat gelöst und die organische Substanz bleibt in Form des Knochens als durchscheinend elastische Masse zurück. Verbrennt man Knochen, so erhält man die unorganischen Bestandtheile (Knochenasche). Die Menge der einzelnen Bestandtheile ist in verschiedenen Knochen verschieden; ein Bild der Zusammensetzung giebt die folgende Analyse:

| | |
|---|---|
| Leimgebendes Gewebe | 33 |
| Calciumtriphosphat | 57 |
| Calciumcarbonat | 8 |
| Calciumfluorid | 1 |
| Magnesiumphosphat | 1 |
| | 100 |

Das Blut erscheint, durch das Mikroskop betrachtet, als farblose Flüssigkeit, in welcher eine grosse Anzahl kleiner runder oder länglicher, rothgefärbter Körperchen, die Blutkörperchen, schwimmen. Die Grösse und Form derselben wechselt bei verschiedenen Thieren; die des Menschen haben einen Durchmesser von 0,0075 Mm., die des Froschblutes sind viermal so gross. Wenn das Fibrin coagulirt, so reisst es diese Blutkörperchen mit nieder.

Gesundes menschliches Blut hat im Durchschnitt das specifische Gewicht 1,055 und die folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Blutkuchen | Fibrin . . . . . | 0,30 | 13,0 |
| | Blutkörperchen . | 12,70 | |
| Blutserum | Albumin . . . . | 7,00 | 87,0 |
| | Fette . . . . . | 0,06 | |
| | Salze . . . . . | 0,94 | |
| | Wasser . . . . | 79,00 | |
| | | 100,00 | |

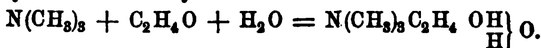
Die rothe Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eigenthümlichen Verbindung her, welche Hämatin genannt wird. Dieselbe enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch 7 Proc. Eisen. Mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich das Eisen ausziehen, ohne dass die rothe Farbe sich verändert. Das Blut der Wirbelthiere ist immer wärmer als die mittlere Temperatur des Mediums, in welchem das Thier lebt; diese Körperwärme tritt besonders deutlich bei Säugethieren und Vögeln hervor; sie ist verschieden bei den verschiedenen Geschöpfen, aber bei derselben Gattung ganz constant und vom Klima durchaus unabhängig. Die Blutwärme des Menschen ist 36,9° und die der Vögel 42,8°.

Die Blutbahn ist die Verkehrstrasse, auf welcher dem Körper nicht nur alle die zu seinem Wachsthum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zugeführt, sondern auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus ausgeschieden werden. Das Blut enthält Gase in Lösung, namentlich Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff.

Das arterielle Blut, welches sich in den Lungen mit Sauerstoff gesättigt hat, enthält in 100 Raumtheilen 14,5 Raumtheile Stickstoff, 62,3 Kohlendioxid und 23,2 Sauerstoff. Im venösen Blute, welches die Verbrennungsproducte der Gewebe wegführt, sind 13,1 Raumtheile Stickstoff, 71,6 Kohlendioxid und 15,3 Sauerstoff enthalten.

Das Gehirn und die Nervensubstanz enthalten neben Cerebrin, $C_{17}H_{33}NO_3$, einem Glycosid, in reichlicher Menge eine phosphorhaltige Substanz, das Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$, das auch im Eidotter und der Galle sich findet. Es ist ein undeutlich krystallinischer Körper, der beim Kochen mit Säuren sich zersetzt unter Bildung von Glycerinphosphorsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und Cholin oder Trimethyl-Oxäthylammoniumhydroxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4(OH) \cdot (CH_3)_3N \\ H\end{matrix}\right\} O$.

Das Cholin zerfällt beim Erhitzen in Trimethylamin und Aethylglycol. Umgekehrt kann man Cholin synthetisch darstellen, wenn man eine concentrirte, wässerige Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxid erhitzt:



$$N(CH_3)_3 + C_2H_4O + H_2O = N(CH_3)_3C_2H_4 \left.\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Mit dem Neurin identisch ist das **Sinkalin**, ein Zersetzungsproduct des Sinapins, $C_{16}H_{25}NO_5$, einer Base, welche mit Sulfocyansäure verbunden im Samen des weissen Senfs enthalten ist und welche mit Alkalien behandelt in Cholin und Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, zerfällt:



$$C_{16}H_{25}NO_5CNHS + 2KHO = CNKS + C_{11}H_{11}KO_5 + C_5H_{15}NO_2.$$

Die **Galle** ist ein flüssiges Secret, das sich in der Gallenblase ansammelt und von da in den obersten Theil des Darms entleert wird; sie enthält hauptsächlich die Natriumsalze zweier stickstoffhaltigen Säuren, welche **Glycocholsäure**, $C_{26}H_{43}NO_6$, und **Taurocholsäure**, $C_{26}H_{45}NSO_7$, genannt werden. Kocht man Taurocholsäure mit Alkalien, so zerfällt sie in **Cholalsäure**, $C_{24}H_{40}O_5$, und **Taurin**, $C_2H_7NSO_3$.

Das Taurin, welches auch im Darminhalte, in der Lunge, den Nieren und anderen Organen aufgefunden worden ist, ist das Amid der **Isäthionsäure**, $C_2H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}\right.$, einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Aethylen entsteht; künstlich erhält man es, wenn man **Ammoniumisäthionat** erhitzt; seine rationelle Formel ist daher $C_2H_4\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix}\right.$.

Ausserdem enthält die Galle Farbstoffe, welche derselben die grüne Farbe ertheilen; mit Salpetersäure erwärmt, färben sich dieselben blau und dann violett, eine Reaction, welche man zur Nachweisung von Galle benutzt. Das **Cholesterin**, $\left.\begin{matrix} C_{26}H_{43} \\ H \end{matrix}\right\} O$, ist ein nie fehlender Bestandtheil der Galle, des Eidotters, des Gehirns und anderer Theile der Körper; es kommt auch im Pflanzenreiche vor, z. B. in den Erbsen. Es ist ein einwerthiger Alkohol, welcher seiner Formel nach mit Zimmtalkohol in eine Reihe gehört.

Die Magenschleimhaut sondert fortwährend eine klare Flüssigkeit, den **Magensaft**, ab. Derselbe riecht eigenthümlich, schmeckt salzig säuerlich und reagirt sauer; er enthält verschiedene Salze, Milchsäure, Salzsäure und eine eigenthümliche Substanz, das **Pepsin**, welches die Auflösung und Ver-

dauung der Eiweisssubstanzen bewirkt. Das reine Pepsin ist ein gelbliches, in Wasser sehr lösliches Pulver. Säuert man diese Lösung an, so löst sie Fleisch, Eiweiss u. s. w. in bedeutender Menge auf.

Milch. Die Zusammensetzung dieses wichtigen Secretes wechselt beträchtlich bei verschiedenen Thieren, aber die einer jeden Species enthält alle die Stoffe, welche zur Bildung des Körpers des jungen Thieres nöthig sind. Jede Milch enthält Caseïn, einen Stoff, der fast dieselbe Zusammensetzung wie Fleisch hat; Fette (Butter), Milchzucker und Salze, namentlich Chloride der Alkalien und Calciumphosphat, welche zur Bildung verschiedener Gewebe, namentlich der Knochen, erforderlich sind.

Die Zusammensetzung verschiedener Arten von Milch ist:

| | Frau | Kuh | Ziege | Eselin | Hündin |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 88,6 | 87,4 | 82,0 | 90,5 | 66,3 |
| Butter | 2,6 | 4,0 | 4,5 | 1,4 | 14,8 |
| Milchzucker und lösliche Salze | 4,9 | 5,0 | 4,5 | 6,4 | 2,9 |
| Caseïn und unlösliche Salze | 3,0 | 3,6 | 3,6 | 1,7 | 16,0 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Das specifische Gewicht der Milch schwankt zwischen 1,030 bis 1,036.

Harn. Diese von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus allen Stickstoff der abgenutzten Gewebe in Form von Harnstoff und Harnsäure. Der Harn des gesunden, erwachsenen Menschen enthält im Durchschnitt in 100 Theilen

| | |
|---|---|
| Harnstoff | 1,4 |
| Harnsäure | 0,1 |
| Farbstoff, Schleim u. s. w. | 1,5 |
| Salze | 1,3 |
| Wasser | 95,7 |
| | 100,0 |

## Thiere und Pflanzen.

Der Unterschied zwischen dem Leben der Thiere und Pflanzen besteht allgemein ausgedrückt darin, dass das Thier sich von organisirten Verbindungen ernährt, Sauerstoff aufnimmt und Kohlendioxid und andere Oxidationsproducte ausgiebt; die Pflanze dagegen lebt von unorganisirter Nahrung (hauptsächlich Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak), organisirt dieselbe und giebt Sauerstoff ab. Die chemischen Functionen des Thieres beruhen auf Oxidation und die der Pflanze auf Reduction. Die Nahrung der Pflanze dient hauptsächlich dazu, ihre Masse zu vergrössern, während die des Thieres, nachdem es ausgewachsen ist, dazu verwendet wird, die durch die Lebensthätigkeit abgenutzten Gewebe zu ersetzen. Die im thierischen Körper thätigen Kraftäusserungen werden durch langsame Verbrennung derselben hervorgerufen, während die Pflanze die zur Organisation ihrer Nahrung nothwendige Kraft direct von der Sonne empfängt.

Athmung und thierische Wärme. Die Thiere nehmen den Sauerstoff der Luft vermittelst Lungen oder Kiemen auf, durch dieselben strömt fortwährend Blut, welches den Sauerstoff aufnimmt. Das Blut kommt nicht in unmittelbare Berührung der Luft, sondern ist von derselben durch eine dünne Haut, welche eine grosse Oberfläche darbietet, getrennt. Die Gase durchdringen diese Haut entweder durch Diffusion oder dadurch, dass sie in Lösung übergehen. Auf dieselbe Weise, wie das Blut den Sauerstoff aus den Lungen aufnimmt, giebt es auch die Oxidationsproducte an dieselben ab und wird dadurch fähig, neuen Sauerstoff aufzunehmen und das ausgenutzte Material wegzuführen.

Bei einem jeden Athemzuge geben die Lungen ein Gasvolum von 350 bis 700 C.C. aus; die Lungen werden dabei nicht geleert, da ihr Rauminhalt viel grösser ist. Die Anzahl der Athemzüge in der Minute beträgt ungefähr fünfzehn; die ausgeathmete Luft enthält 3 bis 6 Proc. Kohlendioxid; dieselbe ist unfähig, das Brennen einer Kerze zu unterhalten. Im wachenden Zustande wird mehr Kohlendioxid ausgeschieden als im Schlafe, und bei starker Arbeit und Bewegung mehr als in

der Ruhe. Dagegen nimmt der Körper des Nachts mehr Sauerstoff auf als am Tage; derselbe wird aufgespeichert, um wenn erforderlich zur Verwendung zu kommen.

Ein deutliches Bild dieses Wechsels ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen, welche zugleich auch zeigen, dass die Menge des ausgeschiedenen Wassers und Harnstoffes ebenfalls Schwankungen unterliegt. Die Versuche wurden mit einem jungen, kräftigen Arbeiter angestellt:

Ruhetag.

| | Es wurden ausgeschieden in Grammen | | | Aufgenommen wurde |
|---|---|---|---|---|
| | Kohlendioxid | Wasser | Harnstoff | Sauerstoff |
| Am Tage von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends . . . | 532,9 | 344 | 21,7 | 234,6 |
| Des Nachts von 6 Uhr Abds. bis 6 Uhr Morgens . . . . . | 378,6 | 483,6 | 15,5 | 474,3 |
| **Arbeitstag.** | | | | |
| Am Tage . . | 884,6 | 1094,8 | 20,1 | 294,8 |
| Des Nachts . . | 399,6 | 947,3 | 16,9 | 659,7 |

Bei einem Kranken, welcher an Harnruhr litt, ergaben sich folgende Verhältnisse:

| | Es wurden ausgeschieden in Grammen | | | Aufgenommen wurde |
|---|---|---|---|---|
| | Kohlendioxid | Wasser | Harnstoff | Sauerstoff |
| Am Tage . . | 359,5 | 308,6 | 29,6 | 278,0 |
| Des Nachts . . | 300,0 | 302,7 | 20,2 | 294,2 |

Ein erwachsener Mensch scheidet im Durchschnitte in der Stunde 20 Liter Kohlendioxid (auf 0° und 760 Mm. reducirt) aus, oder beinahe 39 Gramme, welche 10,6 Grm. Kohlenstoff entsprechen. Durch diese langsame Verbrennung wird die Körperwärme unterhalten; ob bei derselben noch andere che-

mische Vorgänge mitwirken, ist schwer zu entscheiden, da die im Körper vor sich gehenden chemischen Veränderungen sehr verwickelter Natur und noch wenig erforscht sind. Jedenfalls wird der bei weitem grösste Theil der thierischen Wärme durch Oxidation von Kohlenstoff erzeugt; denn Vögel, deren Temperatur viel höher als die der Säugethiere ist, scheiden im Verhältniss $1\frac{1}{2}$ mal soviel Kohlendioxid aus, als die letzteren. Die Bewohner der Polarzone geniessen bekanntlich ausserordentlich grosse Massen von Fett; dasselbe dient dazu, durch seine Verbrennung die bei der grossen Kälte schnell ausgegebene Körperwärme zu erhalten.

Beim Hungern nehmen die Mengen von Kohlendioxid und Harnstoff rasch ab; ein Mann, welcher längere Zeit fastete, schied nur den dritten Theil der Menge von Kohlendioxid ab, welche er bei regelmässiger Nahrung abgab, und bei einem Hunde, welchem 10 Tage keine Nahrung gegeben wurde, verminderte sich die Menge des ausgeschiedenen Kohlendioxids ebenfalls auf ein Drittel, und derselbe sonderte nur $\frac{1}{22}$ der Gewichtsmenge von Harnstoff ab, welche er bei genügender Fütterung erzeugte.

Kohlendioxid und Wasserdampf sind nicht die einzigen gasförmigen Endproducte des Stoffwechsels, unter gewissen Umständen werden auch kleine Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas ausgeschieden.

Die Kenntniss der hier berührten Vorgänge ist noch ganz in der Kindheit; weitere genaue Untersuchungen sind nothwendig, um uns in den Stand zu setzen, den im Organismus vor sich gehenden Stoffwechsel zu verfolgen und eine klare Vorstellung von den Einnahmen und Ausgaben des Körpers zu erhalten.

**Nahrung der Pflanzen.** Die Pflanzen haben das Vermögen, unorganisirte Materie in sich aufzunehmen, dieselbe in organisirte Stoffe, in Stärkmehl, Cellulose und Eiweisskörper zu verwandeln und ihre verschiedenen Organe daraus aufzubauen. Die Pflanze kann nur im Lichte gedeihen, ohne Sonnenstrahlen können die Blätter nicht das Kohlendioxid der Atmosphäre zersetzen. Um die Atome des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu trennen, ist ein Aufwand von Kraft erforderlich, und diese Kraft liefern die schnell schwingenden Strahlen der Sonne; dieselben sind es, welche die Atome im Kohlendioxid aus einander reissen und dadurch die Blätter befähigen, den Kohlenstoff zurückzuhalten und den Sauerstoff wieder an die Luft abzugeben zur Benutzung für die Thiere. Erhitzt man eine Pflanze bei Luftzutritt, so verbrennt sie zu Kohlen-

dioxid und hierbei wird genau dieselbe Menge von Kraft als Wärme frei, welche früher verbraucht wurde, um in Gestalt von Lichtschwingungen dieses Kohlendioxid zu zersetzen und die Pflanze aufzubauen. Das Licht und die Wärme, welche die brennende Steinkohle ausgiebt, ist daher nur das Licht und die Wärme der Sonne, welche Jahrtausende im Boden aufgespeichert lagen, und da die Existenz des Thierreiches von der des Pflanzenreiches abhängt, so kann man mit Recht Menschen und Thiere Kinder der Sonne nennen.

Neben organischen Verbindungen enthält der Pflanzenkörper immer bestimmte Mineralbestandtheile, welche beim Verbrennen als Asche zurückbleiben.

Den Kohlenstoff, welcher in den organischen Theilen enthalten ist, nimmt die Pflanze hauptsächlich aus der Luft auf; Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden theils von der Atmosphäre, theils vom Boden geliefert; die Salze werden der Pflanze aus dem Boden durch die Wurzeln zugeführt; man kann dieselben als den Mund der Pflanzen betrachten und die Blätter mit den Lungen der Thiere vergleichen. Die Pflanze findet in der Atmosphäre einen unerschöpflichen Vorrath von Kohlendioxid und Wasser. Ein Samenkorn kann sich aber nur in dem Boden entwickeln, welcher die Mineralbestandtheile enthält, welche die Pflanze zu ihrer Ausbildung bedarf, und sie sucht sich durch ihre Wurzeln gerade die auf, welche sie gebrauchen kann, und lässt andere daneben vorkommende zurück Welche chemischen Verbindungen in der Pflanze vor sich gehen, wie dieselbe Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak in Zucker, Cellulose und Eiweiss umwandelt, davon wissen wir bis jetzt ebensowenig, als warum der Schierling das giftige Coniin und der auf demselben Boden wachsende Weizen nahrhaftes Stärkmehl und Kleber hervorbringt.

Einige wildwachsende Pflanzen sind sehr allgemein verbreitet und gedeihen auf jedem Boden, andere sind auf gewisse Localitäten beschränkt. Der Grund hiervon ist der, dass die ersteren zu ihrer Entwickelung nur solche Mineralbestandtheile nöthig haben, welche überall in dem Erdboden enthalten sind, während die letzteren gewisse bestimmte Verbindungen in grösserer Menge zu ihrer Ausbildung erfordern. Die Flora der Kalkformation hat daher einen andern Charakter als die des Sandsteins.

Cultivirten Pflanzen müssen mineralische Nährstoffe künstlich durch Düngung zugeführt werden, namentlich die zur

Bildung von Samen nothwendigen Kaliumsalze und Phosphate (Holzasche, Knochenmehl). Der Dünger befördert ferner die üppige Entwickelung der Culturpflanzen durch die Stickstoffverbindungen, welche er enthält, und welche bei der Zersetzung Ammoniak liefern. Der Landwirth hat daher den Chemiker nöthig, um zu erfahren, welche Bestandtheile sein Boden enthält, welche Salze in den Pflanzen, die er bauen will, vorkommen, um zu erfahren, welche Düngemittel er anwenden muss, um eine reichliche Ernte zu erzielen.

Der Theil der angewandten Chemie, welcher sich mit diesem wichtigen Gebiete beschäftigt, wird Agriculturchemie genannt. Forschungen auf diesem Gebiete, welches aufs Eifrigste bearbeitet wird, haben uns mit einer Reihe der wichtigsten Thatsachen bekannt gemacht, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, sondern den Leser auf Werke über Agriculturchemie verweisen müssen.

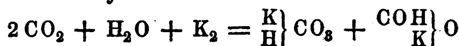
---

## Die künstliche Darstellung organischer Verbindungen.

Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers bestehen aus Kohlenstoffverbindungen; die meisten enthalten, neben diesem Elemente, Sauerstoff und Wasserstoff und einige ausserdem auch Stickstoff. Dieselben entstehen alle aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak; wie aber aus diesen einfachen Verbindungen, welche man leicht aus ihren Elementen darstellen kann, sich die complicirten des Pflanzenkörpers bilden, darüber wissen wir bis jetzt nichts. Man glaubte lange Zeit annehmen zu müssen, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten, da alle Versuche, organische Verbindungen aus den Elementen künstlich darzustellen, misslangen. Es war im Jahre 1828, als Wöhler die Beobachtung machte, dass Ammoniumcyanat in wässeriger Lösung eingedampft sich in Harnstoff verwandelt. Da nun Ammoniumcyanat sich leicht aus den Elementen aufbauen lässt, so war damit zum erstenmale eine im thierischen Organismus sich bildende Verbindung künstlich dargestellt und die Schranke, welche man bis dahin zwischen organischen und unorganischen Verbindungen gezogen hatte, gefallen. Seit dieser Zeit hat man,

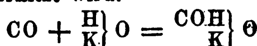
besonders nachdem man die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen näher erkannte, viele im Organismus entstehende Verbindungen künstlich dargestellt und täglich werden neue Synthesen ausgeführt, so dass, durch weitere Forschungen auf diesem Gebiete, man einmal dazu kommen wird näher zu verfolgen, wie der Pflanzenkörper sich aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak aufbaut. Solche Synthesen organischer Verbindungen sind im Vorhergehenden schon viele erwähnt oder angedeutet worden. Im Folgenden sind die wichtigsten derselben und die von allgemeiner Anwendung nochmals im Zusammenhange dargestellt.

Die Ameisensäure, welche sich in den Ameisen, in verschiedenen Raupenarten, in den Brennnesseln und anderen Pflanzen findet, lässt sich synthetisch auf verschiedene Weise darstellen. Bringt man feuchtes Kohlendioxid mit Kalium zusammen, so erhält man neben Kaliumhydrocarbonat das Kaliumsalz der Ameisensäure:



$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn Kohlenoxid längere Zeit mit starker Kalilauge erhitzt wird:



$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

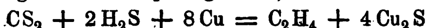
Aus dem Kaliumsalz lässt sich durch Mineralsäuren leicht die Ameisensäure abscheiden.

Leitet man Kohlendioxid über erhitztes Kalium, so erhält man das Kaliumsalz der Oxalsäure, einer im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindung:



$$2\,CO_2 + K_2 = C_2O_4K_2$$

Wird ein Gemisch von Kohlendisulfiddampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer geleitet, so bildet sich Sumpfgas:



$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = C_2H_4 + 4\,Cu_2S$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht Methylchlorid, das man leicht in andere Methylverbindungen überführen kann. Wird Methylalkohol mit oxidirenden Körpern zusammengebracht, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink erhält man Aethylwasserstoff:



$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Indem man auf analoge Weise ein Atom Wasserstoff in dieser Verbindung wieder durch Methyl ersetzt, kommt man zu Propylwasserstoff, wird es durch Aethyl ersetzt, so erhält man Bu-

tylwasserstoff. Vermittelst dieser allgemeinen Reaction lässt sich also die ganze Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ durch Synthese aus den Elementen darstellen; jeder dieser Kohlenwasserstoffe bildet aber den Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl ein- und mehrwerthiger Verbindungen, von denen viele, wie z. B. die fetten Säuren, im Thier- und Pflanzenkörper enthalten sind. So kann man z. B. Buttersäure erhalten, wenn man Aethyljodid mit Zink erhitzt:



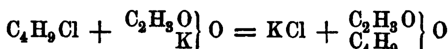
$$2\,C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$$

den so erhaltenen Butylwasserstoff durch Einwirkung von Chlor in Butylchlorid überführt:



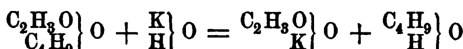
$$C_4H_{10} + Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl$$

sodann das Butylchlorid mit Kaliumacetat erhitzt:



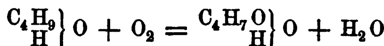
$$C_4H_9Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$$

wobei Butylacetat entsteht, welches mit Kalilauge gekocht Butylalkohol liefert:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$$

Durch Oxidation dieses Alkohols entsteht sodann Buttersäure



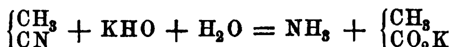
$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

Wird Cyanwasserstoff mit Kalilauge erhitzt, so erhält man Ameisensäure:



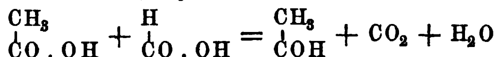
$$CNH + KOH + H_2O = NH_3 + CHKO_2$$

Ersetzt man im Methylalkohol die Gruppe HO durch Cyan, so erhält man das Acetonitril, welches mit Kalilauge gekocht Essigsäure liefert:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + KHO + H_2O = NH_3 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

Erhitzt man das Calciumsalz dieser Säure mit Calciumformiat, so entsteht Aldehyd:

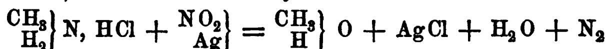


$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\,.\,OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\CO\,.\,OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\COH\end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande zusammengebracht, geht der Aldehyd in Alkohol über, den man leicht in Propionitril überführen kann. Aus letzterer Verbindung erhält man durch Wiederholung obiger Reactionen Propionsäure, Propionaldehyd, Propionalkohol, Butyronitril u. s. w. und kann so die

zwei Reihen der fetten Säuren und Alkohole leicht synthetisch aufbauen.

Die Nitrile verbinden sich mit Wasserstoff zu Aminbasen. Aus Blausäure erhält man Methylamin. Wird die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base mit einer Lösung von Silbernitrit gekocht, so erhält man Methylalkohol:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N,\,HCl + \left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + AgCl + H_2O + N_2$$

Aus Methylalkohol kann man dann Acetonitril darstellen, welches sich mit Wasserstoff zu Aethylamin verbindet. Vermittelst der obigen Reaction erhält man aus dieser Verbindung Aethylalkohol und daraus Propionitril, welches man in Propylamin überführen kann u. s. w.

Von der Essigsäure ausgehend lässt sich die ganze Reihe der fetten Säuren künstlich darstellen, vermittelst der Reaction, welche auf Seite 282 beschrieben worden ist, und welche darin besteht, dass man im Methyl der Essigsäure Wasserstoff durch Natrium und dieses Metall sodann durch Alkoholradicale ersetzt.

Durch Einwirkung der Chloride der fetten Säuren auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale erhält man die Acetone, welche sich mit Wasserstoff zu secundären Alkoholen verbinden. Ersetzt man in denselben die Gruppe HO durch Jod und behandelt dann die so erhaltenen Jodide mit Zink und Salzsäure, so erhält man gesättigte Kohlenwasserstoffe, aus welchen man dann weiter, wie oben schon angegeben, eine ausserordentlich grosse Reihe von Verbindungen erhalten kann, von denen viele auch im Organismus erzeugt werden.

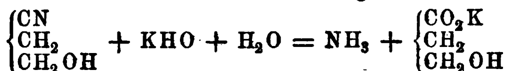
Unter dem Einflusse von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Aethyloxalat findet eine verwickelte Reaction statt; neben anderen Producten bildet sich Desoxalsäure, $C_5H_6O_8$, welche mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt sich in Kohlendioxid und Traubensäure spaltet:



$$C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$$

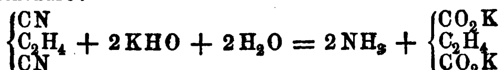
Bei der ausserordentlich hohen Temperatur, welche durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt wird, verbinden sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, $C_2H_2$, welches sich weiter mit Wasserstoff vereinigt zu Aethylen, $C_2H_4$. Wird aus diesem das Chlorhydrin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, dargestellt und dasselbe mit

Kaliumcyanid erhitzt, so erhält man das Cyanhydrin, $C_2H_4 \left\} \begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix} \right.$, welches mit Kalilauge gekocht Fleischmilchsäure liefert, dieselbe Säure, welche im Muskelfleisch und Magensaft enthalten ist:



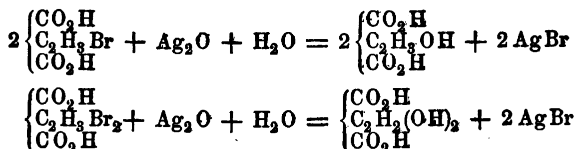
$$\left\{ \begin{matrix} CN \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} \right. + KHO + H_2O = NH_3 + \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} \right.$$

Im Aethylendichlorid lässt sich das Chlor durch Cyan ersetzen; das so dargestellte Cyanid giebt mit Kalilauge gekocht Bernsteinsäure:



$$\left\{ \begin{matrix} CN \\ C_2H_4 \\ CN \end{matrix} \right. + 2KHO + 2H_2O = 2NH_3 + \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ C_2H_4 \\ CO_2K \end{matrix} \right.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bilden sich Mono- und Dibrombernsteinsäure. Mit Wasser und Silberoxid erhitzt liefert die erstere dieser Säuren Aepfelsäure und die zweite Weinsäure:



$$2\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3Br \\ CO_2H \end{matrix} \right. + Ag_2O + H_2O = 2\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3OH \\ CO_2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

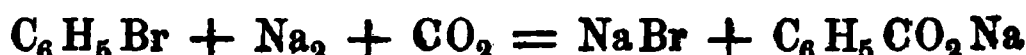
$$\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_2Br_2 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + Ag_2O + H_2O = \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

Wenn man Acetylengas längere Zeit auf eine der dunklen Rothgluth nahe Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich zum grossen Theil in Benzol:



$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

Da nun alle aromatischen Substanzen die Benzolgruppe enthalten und sich aus diesem Kohlenwasserstoff dadurch ableiten, dass Wasserstoff in demselben durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, so lassen sich auch viele der natürlich vorkommenden aromatischen Verbindungen künstlich im Laboratorium darstellen. So giebt Brombenzol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt Benzoesäure:



$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = NaBr + C_6H_5CO_2Na$$

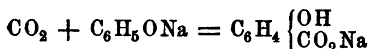
Unter dem Einfluss von Wasserstoff verwandelt sich die Benzoesäure in ihren Aldehyd, das Bittermandelöl.

Durch Erhitzen von einer Metallverbindung des Glycocolls mit Benzoylchlorid wird die im Harn der Pflanzenfresser vorkommende Hippursäure erhalten:



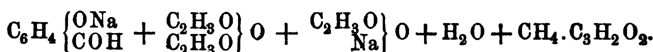
$$C_7H_5OCl + C_2H_4NO_2Ag = AgCl + CgHgNO_3$$

Wie bei Benzol erwähnt lässt sich dasselbe leicht in Phenol überführen. Phenol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt giebt Salicylsäure:



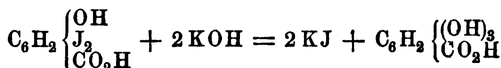
$$CO_2 + C_6H_5ONa = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2Na \end{cases}$$

Die Salicylsäure findet sich in den Blumen von *Spiraea ulmaria* und der Methyläther derselben ist das wohlriechende Oel von *Gaultheria procumbens*. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Salicylsäure in Salicylaldehyd, $C_6H_5 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases}$, übergeführt, eine wohlriechende Flüssigkeit, welche als ätherisches Oel in verschiedenen Spiraeaarten und anderen Pflanzen vorkommt. Die Natriumverbindung dieses Aldehyds giebt mit Essigsäurealdehyd erhitzt Cumarin, den wohlriechenden Stoff des Waldmeisters und der Tonkabohnen:



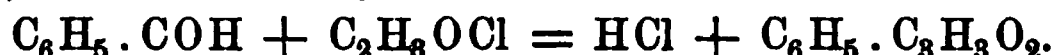
$$C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ COH \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \Big\} O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix} \Big\} O + H_2O + CH_4 . C_3H_2O_2.$$

Wird die Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt, so erhält man die in den Galläpfeln vorkommende Gallussäure, $C_7H_6O_5$:



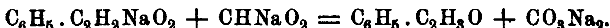
$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ J_2 \\ CO_2H \end{cases} + 2\,KOH = 2\,KJ + C_6H_2 \begin{cases} (OH)_3 \\ CO_2H \end{cases}$$

Die Zimmtsäure, welche im Storax, im Perubalsam verschiedener Arten von Benzoeharz u. s. w. enthalten ist, wird künstlich erhalten, wenn man Acetylchlorid mit Bittermandelöl erhitzt·



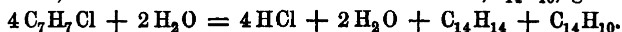
$$C_6H_5 . COH + C_2H_8OCl = HCl + C_6H_5 . C_3H_3O_2.$$

Der Aldehyd dieser Säure ist das wohlriechende Zimmtöl; dasselbe kann leicht aus Zimmtsäure erhalten werden, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:



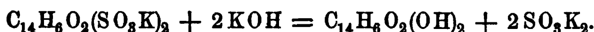
$$C_6H_5 . C_2H_2NaO_2 + CHNaO_2 = C_6H_5 . C_2H_3O + CO_3Na_2.$$

Behandelt man ein Gemenge von Brombenzol und Methyljodid mit Natrium, so entsteht Toluol, $C_6H_5 . CH_3$; lässt man auf dasselbe Chlor in der Siedehitze einwirken, so bildet sich Benzylchlorid, das mit Wasser auf 190° erhitzt Anthracen, $C_{14}H_{10}$, giebt:



$$4\,C_7H_7Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}.$$

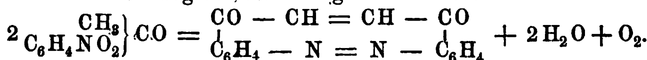
Durch Oxidation geht das Anthracen in Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, über; wird dasselbe mit Schwefelsäure erhitzt, so giebt es Anthrachinondisulfosäure. Schmilzt man diese Säure mit Aetzkali, so entsteht der prächtige Farbstoff der Krappwurzel, das Alizarin:



$$C_{14}H_6O_2(SO_3K)_2 + 2\,KOH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2\,SO_3K_2.$$

Die hier gegebenen Beispiele, die noch um viele hätten vermehrt werden können, zeigen zur Genüge, dass man jetzt schon eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche durch den Lebensprocess im Thier und Pflanzenkörper gebildet werden, künstlich darstellen kann.

Die nächste Zeit wird uns noch viele neue Synthesen der Art kennen lehren. So hat man die chemische Constitution des Indigo schon soweit erkannt, dass es ganz vor Kurzem gelungen, denselben synthetisch darzustellen. Destillirt man nämlich ein Gemenge von Calciumbenzoat und Acetat, so erhält man Methylphenylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$, das durch warme concentrirte Salpetersäure in die Nitroverbindung $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}CO$ verwandelt wird, die mit Zinkstaub und Kalk erhitzt, Wasser und Sauerstoff abgiebt und Indigoblau liefert:



$$2\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}CO = \begin{matrix}CO - CH = CH - CO\\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_4\end{matrix} + 2\,H_2O + O_2.$$

Ebenso die der Alkaloïde, von denen viele werthvolle Arzneimittel sind, ferner die der verschiedenen Arten von Zucker u. s. w., wie überhaupt jede in der organischen Welt erzeugte Verbindung, welche keine organisirte Structur besitzt, sich durch Synthese nachbilden lässt, sobald man durch genaues Studium die chemische Constitution derselben erkannt hat.

# ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

## A.

## B.

## C.

## D.



## E.



## F.

## G.



## H.

## I. J.



## K.

## L.



## M.

## N.

## O.



## P.

## Q.



## R.



## S.

## W.



## X.



## Z.



---

Fig.2.

C




Sr.

A α G H

Cs.

β α

δ γ

Rb.

α β

Ka.